



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

Efecto de la adición de nanotubos de carbono PEI y
Carboxilados en las propiedades de
antiensuciamiento, rechazo de iones salinos y
colorantes en membranas de fibra hueca de doble
capa

Tesis que presenta

Mauricio José Huhn Ibarra

En opción al título de

Doctor en ciencias materiales poliméricos

Mérida, Yucatán, México

2023

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en las secciones de: Materiales y Métodos, Resultados y Discusión de este documento, proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que, a razón de lo anterior, y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y se registrarán, en todo caso, por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Firma:  _____

Nombre: Mauricio José Huhn Ibarra

*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A.
C.POSGRADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS*



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **Mauricio José Huhn Ibarra** titulado “**Efecto de la adición de nanotubos de carbono PEI y carboxilados en las propiedades de antiensuciamiento, rechazo de iones salinos y colorantes en membranas de fibra hueca de doble**”. fue realizado en la unidad de Materiales, en la línea de investigación de Materiales para Aplicaciones Especializadas, en el laboratorio de Membranas del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del **Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega**, perteneciente al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente



Dra. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 10 de agosto de 2023

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), por el financiamiento de la beca otorgada No. 855235 para realizar mis estudios de posgrado.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. por permitirme ser parte de esta gran institución y poder realizar mis estudios de posgrado en la Unidad de Materiales, en específico el Laboratorio de membranas.

A mi asesor de tesis, Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega por darme la oportunidad de pertenecer a su equipo de trabajo y brindarme siempre su apoyo profesional y moral durante el desarrollo de mi proyecto de tesis, así como por su amistad brindada.

A mi Comité tutorial Dra. María Ortencia González Díaz y Dr. Cristian Carrera Figueiras, así como a mis revisores Dra. Yamile Pérez Padilla y Dr. Carlos Rolando Díaz Soberanis, por su amistad, su guía profesional y su valioso tiempo en la revisión de este trabajo de tesis.

A los Técnicos M.C. María Isabel Loría Bastarrachea, por su asesoría técnica y paciencia durante el aprendizaje de las técnicas utilizadas en el laboratorio. Al Q.I. Santiago Duarte Aranda, por su tiempo prestado para realizar los análisis de MEB. Al Dr. Ángel de Jesús Montes por su apoyo en la realización de equipos experimentales para las pruebas de preparación de membranas de fibra hueca. A la Dra. Nayeli Rodríguez Fuentes, por su apoyo técnico en las pruebas de espectroscopia por UV-vis.

A mis amigos del laboratorio de membranas:

Dra. Rita Sulub Sulub, Dr. Jesús Ortiz Espinoza, M.C Paulina Varguez Catzim, M.C Mónica Stephen Correa Duran, M.C Erik Alejandro Uc Fernández, I.B.Q Rosa Bonilla Peregrino.

DEDICATORIAS

Este trabajo está dedicado a mi esposa Georgina Mendoza de la Garza por ser una esposa excepcional y brindarme siempre su amor y su apoyo.

A mi papa Federico Huhn de León, mi mama Mará de los Ángeles Ibarra Paul y mi hermano Federico Guillermo Huhn Ibarra por brindarme siempre su apoyo y su amor.

A mis maestros que de una forma u otra contribuyeron para mi formación en esta institución.

INDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO 1.....	4
ANTECEDENTES.....	4
1.1 Membrana.....	4
1.2 Clasificación de Membranas	4
1.3 Procesos de Membrana	5
1.4 Módulos de membranas.....	8
1.5 Preparación de Membranas de fibra hueca.....	10
1.6 Inversión de fases	12
1.7 Materiales de las membranas	15
1.8 Membrana de matriz mixta con nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM).....	16
1.9 Mecanismo de separación en membranas de nanofiltración	18
1.10 Ensuciamiento de membranas de nanofiltración	20
1.11 Casos de estudio	22
HIPÓTESIS	26
OBJETIVOS	27
CAPITULO 2.....	28
METODOLOGÍA	28
2.1 Preparación de NTCPM modificados	28
2.2 Determinación de grupos carboxílicos por titulación de los NTCPM.....	29
2.3 Análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) de NTCPM.....	29
2.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) de NTCPM.....	30
2.5 Prueba de dispersión en agua y solventes de NTCPM.....	30

2.6	Potencial zeta de NTCPM	30
2.7	Raman de NTCPM.....	31
2.8	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de NTCPM	31
2.9	Pruebas de punto de nube de soluciones poliméricas.....	31
2.10	Preparación de MFHDC con NTCPM.....	32
2.11	Análisis de MFHDC por Microscopia electrónica de barrido (MEB).	33
2.12	Análisis de MFHDC por Microscopio Óptico.....	34
2.13	Análisis de la rugosidad de MFHDC por microscopio de fuerza atómica (AFM) 34	
2.14	Pruebas de rendimiento de MFHDC.....	34
CAPITULO 3.....		38
RESULTADOS.....		38
3.1	Determinación de grupos carboxílicos por titulación de NTCPM	38
3.2	Análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) de NTCPM.....	38
3.3	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) de NTCPM.....	39
3.4	Prueba dispersión en solventes de NTCPM	42
3.5	Potencial Zeta de NTCPM.....	43
3.6	Resultados de Raman de NTCPM	44
3.7	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de NTCPM	45
3.8	Pruebas de Punto de nube de soluciones poliméricas.	47
3.9	Estudios preliminares para obtener los parámetros de preparación de MFHDC de NF	47
3.10	Parámetros finales elegidos para la preparación de MFHDC para NF con NTCPM.....	58
3.11	Análisis de MFHDC por Microscopio electrónico de barrido (MEB)	61
3.12	Análisis de MFHDC por Microscopio óptico.....	63
3.13	Análisis de la rugosidad de MFHDC por microscopio de fuerza atómica (AFM)	64

3.14 Análisis de tamaño de poro, permeabilidad de agua pura (PAP) y porosidad de MFHDC.....	65
3.15 Rendimiento de membranas en términos de rechazo de Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ y azul de metileno (AM).....	67
3.16 Estudios de antiensuciamiento con azul de metileno y albumina de suero bovino	69
CONCLUSIÓN.....	72
BIBLIOGRAFÍA.....	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Representación esquemática de la definición de membrana.....	4
Figura 1.2 Esquema de clasificación de membranas según su naturaleza	5
Figura 1.3 Procesos de membrana según su tamaño de nominal de poro [27].	6
Figura 1.4 Membranas asimétrica [35].	8
Figura 1.5 Módulo de membrana en espiral [36].	8
Figura 1.6 Módulo de Membrana de fibra hueca [38].	9
Figura 1.7 Factores que afectan la preparación de una membrana fibra hueca por el método hilado húmedo-seco [39].	12
Figura 1.8 Diagrama de fase ternario para un sistema de tres componentes Polímero/Solvente/NS [39].	14
Figura 1.9 Potencial zeta de una partícula.	18
Figura 1.10 Funcionalización de NTC	18
Figura 1.11 Representación esquemática de los tipos de fallas por ensuciamiento en membranas porosas. a) adsorción b) bloqueo de poro c) formación de torta.	22
Figura 2.1 Módulo para preparación de membranas de fibra hueca de doble capa.	33
Figura 2.2 Esquema del sistema utilizado para las pruebas de las MFHDC donde: 1 es el tanque de nitrógeno, 2 el medidor de presión, 3 el módulo de membrana con agitador y 4 la placa con agitación.	35
Figure 3.1 Deconvolución del pico C1s de NTCPM-P (a). Deconvolución del pico C1s de NTCPM-C (b). Deconvolución del pico C1s de NTCPM-C-PEI (c). Deconvolución del pico N1s de NTCPM-C-PEI (d).	42
Figura 3.2 Estabilidad de dispersión de las muestras de NTCPM en agua (a) y en NMP (b). Los números 1, 2 y 3 corresponden a NTCPM-P, NTCPM-C y NTCPM-C-PEI, respectivamente.	43
Figura 3.3 Espectros Raman de NTCPM-P, NTCPM-C y NTCPM-C-PEI.	45

Figura 3.4 FTIR de NTCPM-P y NTCPM-P-PEI (a), NTCPM-0.8M y NTCPM-0.8M-PEI (b), NTCPM-8.0M y NTCPM-8.0M-PEI (c), NTCPM-C y NTCPM-C-PEI (d).	46
Figura 3.5. Diseño del spinneret utilizado en pruebas piloto.	48
Figura 3.6. Imágenes de sección transversal por MEB de MFHDC PM1 a PM8. Imágenes fotográficas de MFHDC PM5 y PM6. Imagen por microscopio óptico de sección transversal de MFHDC M13.....	52
Figura 3.7. Imágenes transversales por MEB de membranas PM9 a PM12. Imagen fotográfica de sección interna de membrana M9.....	57
Figura 3.8 Imágenes MEB de sección transversal de MFHDC de M1 a M5	63
Figura 3.9 Imágenes de microscopio óptico de sección transversal de las MFHDC M1 a M5.	64
Figura 3.10 Parámetro de rugosidad Ra por AFM de MFHDC	64
Figura 3.11 Resultados de rechazo de Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ y azul de metileno. M1 (NTCPM-C 0.04%p), M2 (NTCPM -C 0.02%p), M3 (PFS pura), M4 (NTCPM-C-PEI 0.04%p), M5 (NTCPM-C-PEI 0.02% p).....	68
Figura 3.12 Rendimiento de antiensuciamiento de membrana con azul de metileno. M1 (NTCPM-C 0.04%p), M2 (NTCPM -C 0.02%p), M3 (PFS pura), M4 (NTCPM-C-PEI 0.04%p), M5 (NTCPM-C-PEI 0.02% p).....	70
Figura 3.13 Rendimiento de antiensuciamiento de membranas con albumina de suero bovino. M1 (NTCPM-C 0.04%p), M2 (NTCPM -C 0.02%p), M3 (PFS pura), M4 (NTCPM-C-PEI 0.04%p), M5 (NTCPM-C-PEI 0.02% p).....	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Análisis elemental EDX de muestras NTCPM.	39
Tabla 3.2 Porcentaje atómico de carbono C1s y oxígeno O1s con tratamiento con ácidos.	40
Tabla 3.3 Porcentaje atómico de carbono C1s, oxígeno O1s y nitrógeno N1s en los NTCPM después del tratamiento con PEI.....	40
Tabla 3.4 Potencial zeta de NTCPM.....	44
Tabla 3.5 Áreas correspondientes a los ámulos interior y exterior de los prototipos de spinneret probados.....	48
Tabla 3.6. Condiciones de preparación y resultados de permeabilidad de agua pura (PAP) y radio medio de poro de membranas con capa selectiva externa (en amarillo condiciones elegidas para pruebas).	48
Tabla 3.7 Condiciones de preparación y resultados PAP y radio medio de poro de membranas con capa selectiva interna (en amarillo condiciones elegidas para pruebas.)55	
Tabla 3.8 Parámetros finales de preparación de MFHDC para el estudio con NTCPM....	58
Tabla 3.9 Porosidad, radio medio de poro y permeabilidad al agua pura de fibras huecas de doble capa.....	66
Tabla 3.10 Viscosidad de las soluciones de extrusión (Pa s) con una velocidad de corte de 13,2 s ⁻¹ a 25 °C.....	67

RESUMEN

En este trabajo se prepararon membranas de fibra hueca de doble capa (MFHDC) de nanofiltración NF a partir de polifenilsulfona (PFS) con una capa externa delgada de matriz mixta de (MMM) que contenía nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) funcionalizados con la intención de observar el efecto de la carga de NTCPM funcionalizados en la remoción de sales y colorantes, el antiensuciamiento y la permeabilidad cuando se agreguen a la capa externa de una MFHDC. Se utilizaron dos tipos de NTCPM; NTCPM oxidados con ácidos concentrados (NTCPM-C) y NTCPM funcionalizados con polietilenimina (PEI) (NTCPM-C-PEI). Las mediciones del potencial Z indicaron que los NTCPM-C y NTCPM-C-PEI estaban cargados negativamente, siendo los NTCPM-C el más negativo. Con la adición de los NTCPM-C y NTCPM-PEI en la capa exterior de las MFHDC se mejoró el rechazo de Na_2SO_4 , MgSO_4 y azul de metileno (AM). La hidrofilia mejorada y la carga negativa de la capa de matriz mixta de las MFHDC fueron el factor clave para su mejor rendimiento. El mejor rechazo de sal y AM se encontró en aquellas membranas preparadas con NTCPM-C seguido de las preparadas con NTCPM-C-PEI en comparación con las membranas de PFS puro. Un aumento de 113 % y 100 % en el rechazo de Na_2SO_4 y AM respectivamente en las MFHDC con 0.04 % en peso (en relación con el peso de la solución polimérica) de NTCPM-C en comparación con la membrana de PFS pura. Las pruebas de antiensuciamiento para albúmina de suero bovino (ASB) y AM mostraron un mejor rendimiento también para las MFHDC de matriz mixta que contenían NTCPM-C. En las pruebas de antiensuciamiento, se obtuvo un aumento de recuperación de flujo de 4.4 % y el 25 % para AM y ASB, respectivamente, con las MFHDC con 0.04 % en peso de NTCPM-C en comparación con las MFHDC de PFS puro.

ABSTRACT

Nanofiltration dual layer hollow fiber membranes (DLHFM) were prepared from polyphenylsulfone (PPSU) with a thin contact mixed matrix membrane (MMM) outer layer containing functionalized multiwalled carbon nanotubes (NTCPM) with the intention of observing the effect of functionalized NTCPM loading on salt and dye removal, antifouling and permeability when added to the outer layer of a DLHFM. Two types of NTCPM were used; oxidized NTCPM (NTCPM-C) and polyethyleneimine (PEI) functionalized NTCPM (NTCPM-C-PEI). Z potential measurements indicate that NTCPM-C and NTCPM-C-PEI were negatively charged, being NTCPM-C the most negative. Na_2SO_4 , MgSO_4 , and methylene blue (MB) rejection was enhanced due to NTCPM-C and NTCPM-C-PEI incorporation in DLHFM outer layer. Enhanced hydrophilicity and negatively charge mixed matrix DLHFM layer was the key factor for a better mixed matrix DLHFM performance. The best salt and MB rejection was found in those membranes prepared with NTCPM-C followed by NTCPM-C-PEI compared with neat PPSU membranes. An increase of 113% and 100% in Na_2SO_4 and MB rejection respectively was attained in DLHFM with 0.04 wt%, NTCPM-C (relative to dope's weight) in comparison with the neat PPSU membrane. Antifouling test for bovine serum albumin (BSA) and MB showed better performance also for the mixed matrix DLHFM containing NTCPM-C. In antifouling tests, a 4.4% and 25% flux recovery increase for MB and BSA respectively was obtained in DLHFM with 0.04 wt% NTCPM-C compared with the neat PPSU DLHFM.

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua tiene muchas fuentes pero la mayor fuente de contaminación son las aguas residuales de las ciudades y los desechos industriales que se vierten en los ríos [1]. Las industrias que emplean colorantes como uno de los componentes principales en su proceso son una de las principales fuentes de contaminación [2]. Esto se debe a la alta salinidad y gran cantidad de agua vertida en sus procesos y la naturaleza compleja de los tintes diseñados para soportar ambientes hostiles que los hacen muy persistentes y dificultan su biodegradación [3][4]. La mayoría de estos tintes son dañinos y potencialmente cancerígenos en la naturaleza y su exclusión de las aguas residuales es un problema ambiental importante [5].

Actualmente, existen muchas técnicas bien desarrolladas para la separación de colorantes y sales en las corrientes de aguas residuales, como adsorción, extracción, separación por membrana, métodos catalíticos y biológicos, entre otros [6]. Sin embargo, el incremento esperado de la contaminación de los recursos hídricos con colorantes en el mundo ha incrementado la preocupación e interés de la comunidad industrial y científica por encontrar formas más eficientes de solucionar este problema de contaminación.

En este sentido, uno de los métodos de eliminación de colorantes en continuo desarrollo es el proceso de membrana. Este proceso es más simple que otros métodos, presenta una alta eficiencia y requiere una cantidad mucho menor de productos químicos. Además, como este método no trata con organismos vivos, se considera muy predecible [7], Se ha demostrado en procesos reales que toda la gama de procesos de membrana, desde la microfiltración hasta la ósmosis inversa, elimina sales y colorantes en diferente grado y eficiencia [8][9].

Entre los procesos de membrana la nanofiltración (NF) destaca porque ofrece altas tasas de eficiencia en la eliminación de colorantes y compuestos de bajo peso molecular y en

menor medida, la eliminación de sales multivalentes con la ventaja de una inversión relativamente baja y bajos costos de operación y mantenimiento [10][11]. Uno de los principales inconvenientes de las membranas poliméricas de NF para la purificación del agua es su alta hidrofobicidad y por ende su alta propensión al ensuciamiento, baja resistencia mecánica y su relación de compensación entre permeabilidad y selectividad para la eliminación de contaminantes [12].

Una forma innovadora de mejorar las membranas poliméricas de NF es la combinación de materiales poliméricos y nanopartículas de materiales inorgánicos, las llamadas membranas de matriz mixta (MMM) [13]. Un material inorgánico prometedor para la eliminación de colorantes son los nanotubos de carbono (NTC) [12][13], que son alótopos de carbono hechos de grafito que se encuentran en forma de tubos cilíndricos con un diámetro nanométrico y longitudes que pueden alcanzar varios milímetros en longitud. Los NTC incluyen nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS) y nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) según la cantidad de capas que los forman [14].

Algunas de las características que hacen que los NTC sean ideales para la eliminación de colorantes son el área de superficie específica extremadamente alta, la estructura de poros ideal, la buena dispersión y la gran cantidad de sitios activos que provocan interacciones covalentes y electrostáticas entre los tintes y los NTC, enlaces π - π , efectos hidrofílicos y puentes de hidrógeno [2]. Sin embargo, la baja compatibilidad de los NTC con la matriz polimérica y la baja dispersión y disolución en solventes orgánicos cuando se hacen las MMM es un gran inconveniente para su preparación. Para superar estas desventajas, los NTC pueden funcionalizarse. El paso de funcionalización no solo introduce grupos funcionales en su superficie para que puedan mejorar su hidrofiliidad y rendimiento de rechazo en una membrana, sino que también ayuda a eliminar las impurezas, incluido el carbono amorfo y las nanopartículas en su superficie [15].

En este contexto, se reporta que el uso de NTC funcionalizados para la preparación de MMM puede producir una menor rugosidad, una superficie cargada y una mayor hidrofilia en las MMM que favorecen a un mejor comportamiento de antiensuciamiento, una mayor permeación de agua pura y un mejor rechazo de sales y colorantes [16][17][18][19][20][21][22]. La capacidad de algunos grupos químicos adheridos a la superficie del NCT para protonarse o desprotonarse a cierto pH, como las aminas y los grupos carboxílicos, ayuda a que las membranas sean más hidrofílicas y con una carga aumentada cuando se colocan en agua. La oxidación de los NTC introduce grupos carboxílicos (COOH) que a pH 7 se desprotonan dando una carga negativa. Por otro lado, la funcionalización con polietilenimina (PEI) de los NTC, al ser (PEI) un polímero hiper-ramificado, puede proporcionar al NTC una carga positiva debido a la protonación de las aminas secundarias a pH 7 [23][24][25]. Los estudios en MMM con NTC disponibles para NF se encuentran en membranas de lámina plana con pocos ejemplos que utilizan membranas de fibra hueca de una sola capa (MFH) por lo que de acuerdo con la literatura, no hay ejemplos informados de membranas de fibra hueca de doble capa (MFHDC) fabricadas mediante un proceso de coextrusión.

Debido a que de acuerdo a la literatura los NTCPM oxidados y los modificados con polietileniminina PEI (grupos amino) nunca se han utilizado en MFHDC de matriz mixta de NF preparadas por co-extrusión, la presente investigación propone evaluar el desempeño de la concentración y funcionalización de NTCPM en la capa selectiva MFHDC preparadas por co-extrusión. Con la intención de responder a la pregunta de qué tan significativo es el aporte de los NTCPM en la membrana. Para esto se estudiará los efectos en los cambios de morfología, permeabilidad de agua, antiensuciamiento, remoción de sales y colorantes.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Membrana

De acuerdo con Heiner Strahman, una membrana es una barrera que separa dos regiones diferentes y controla el intercambio de materia, energía e/o información entre las regiones de una manera muy específica como se muestra en la Figura 1.1 [26]. La fuerza motriz detrás del proceso de transporte, que implica adsorción, difusión y permeación, es la diferencia de concentración entre las dos fases y/o el diferencial de presión [27][1]. El proceso de transporte trata de equilibrar la diferencia de concentración y presión penetrante en las fases separadas por la membrana.

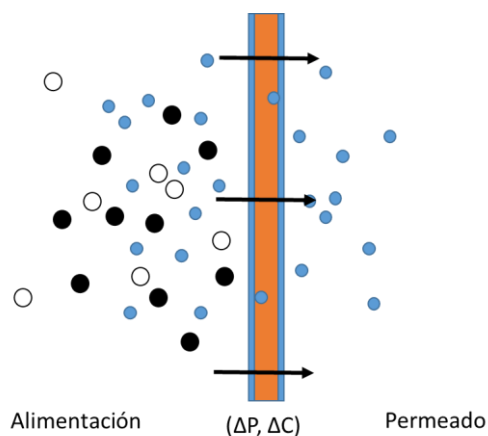


Figura 1.1 Representación esquemática de la definición de membrana.

1.2 Clasificación de Membranas

Las membranas pueden clasificarse de múltiples maneras, por ejemplo, de acuerdo a su geometría o régimen de separación. A continuación, en la Figura 1.2 se muestra una clasificación representativa de las de membranas.

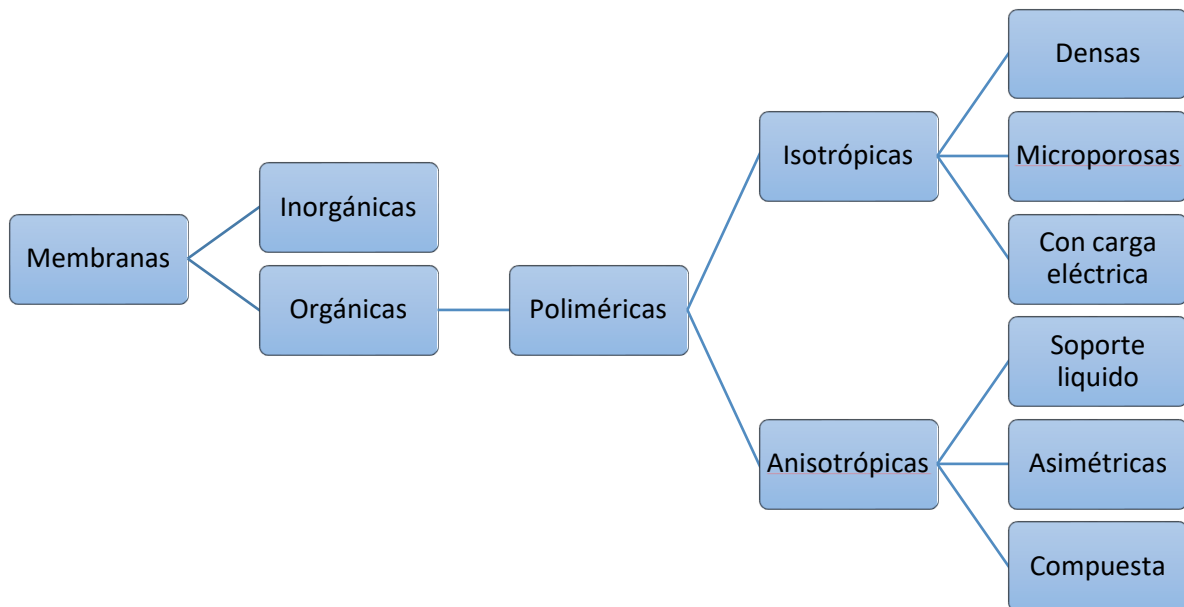


Figura 1.2 Esquema de clasificación de membranas según su naturaleza

1.3 Procesos de Membrana

Los procesos más comunes en el tratamiento de agua por membranas son: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y osmosis inversa (OI). Su clasificación se hace de acuerdo con el tamaño de las partículas que separan, como se muestra en la Figura 1.3.

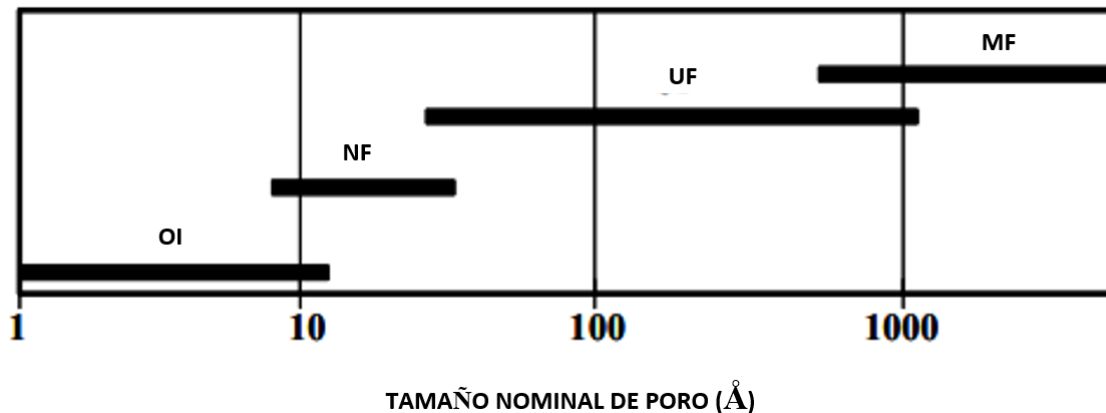


Figura 1.3 Procesos de membrana según su tamaño de nominal de poro [27].

Entre estos procesos la MF y UF funcionan prácticamente como filtros de partículas, mientras que los procesos de NF y OI se dirigen a la separación de los constituyentes disueltos. Las membranas de OI son efectivamente no porosas y son las que operan a mayor presión, de 20 a 100 bar, por lo tanto, excluyen partículas, e incluso muchas especies de baja masa molar, como iones monovalentes de sales, compuestos orgánicos, etc.

El permeado de ósmosis inversa (OI) es agresivo, corrosivo ya que es agua blanda, de baja alcalinidad y con un pH ligeramente ácido. A menos que se trate adecuadamente, el agua tratada de las instalaciones de OI puede causar corrosión en los accesorios y tuberías aguas abajo, incluido el sistema de distribución. Para evitar esto se puede dar un postratamiento que incluye la adición de productos químicos para ajustar la calidad del agua. La mezcla de una cantidad controlada de agua sin tratar con permeado antes de la desinfección y distribución se suele aplicar cuando la calidad del agua permite reducir, o en algunos casos eliminar, el consumo de productos químicos como calcita para el control de la corrosión [28][29].

En la MF el tamaño de poro es mayor y es capaz de separar partículas finas con dimensiones lineales aproximadas de 0.1 μm a 1 μm utilizando presiones relativamente bajas, entre 0.2 bar y 5 bar. Las membranas de UF tienen poros más pequeños que las membranas de MF, el tamaño promedio de poro puede estar entre los 0.01 a 0.1 μm . Las membranas de UF son capaces de separar distintos tipos de materiales como: sólidos

suspendidos, bacterias, proteínas, colorantes y compuestos con peso molecular que van desde 20,000 a 200,000 Dalton. La presión de operación con este tipo de membranas varía de 0.5 bar a 10 bar [30].

La nanofiltración es un proceso de membrana impulsado por presión que se encuentra entre la ultrafiltración y la ósmosis inversa en términos de su capacidad para rechazar especies moleculares o iónicas. Las membranas de nanofiltración pueden ser densas, porosas o con nanohuecos. El tamaño de estos nanohuecos forma una transición entre membranas microporosas y la superficie densa que puede estar en el rango de 0.5-1 nm. Generalmente se dice que el rango de tamaño de poro de NF cae entre 1 y 10 nm [31]. Las características distintivas de las membranas NF son principalmente la combinación de rechazo que puede llegar a ser muy alto para los iones multivalentes de hasta (99%) con rechazos que van desde bajos a moderados en iones monovalentes (0–70%), y el alto rechazo (90%) para compuestos orgánicos con un peso molecular por encima del peso molecular de la membrana, que es comúnmente en el rango de 150–300 g.mol⁻¹ [32]. Además, este tipo de membranas se utilizan principalmente para ablandar parcialmente el agua potable, permitiendo que algunos minerales pasen al agua del producto, lo que aumenta la estabilidad del agua y evita que sea agresivo para el material de la tubería de distribución [33]. Además, la NF ha ganado importancia en la última década porque tiene ventajas primordiales como un consumo de energía significativamente menor y mayor flujo que la OI. Por lo tanto, el desarrollo de membranas de NF novedosas y eficientes que pueden ser producidas de manera rentable es de gran importancia.

Las MFH para NF preparadas por el método de extrusión por inversión de fase poseen una morfología asimétrica, con capa fina y selectiva de separación soportada por una, o más capas más gruesas de poros más grandes como se muestra en la Figura 1.4 [34].

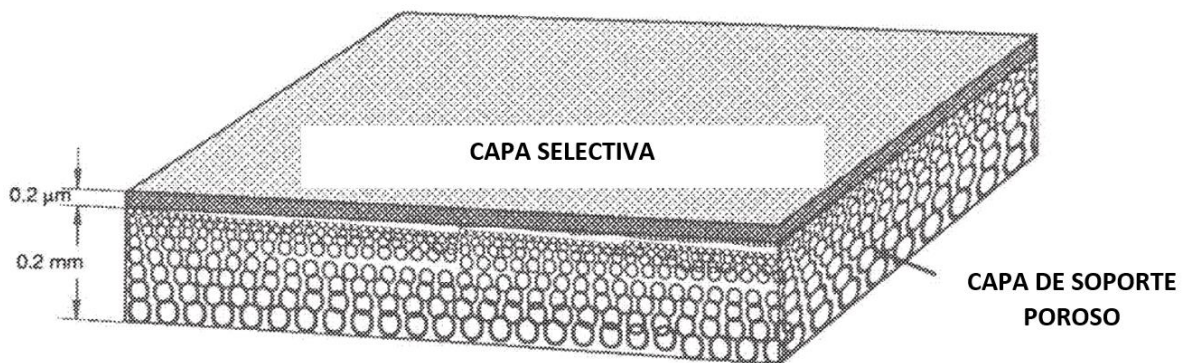


Figura 1.4 Membranas asimétrica [35].

1.4 Módulos de membranas

Los módulos de membranas poliméricas más usados en NF son de dos tipos: los de fibra hueca y los módulos enrollados en espiral. Los módulos enrollados en espiral consisten en membranas planas envueltas en forma de capas, envueltas a su vez, alrededor de un cilindro central, creando la forma de espiral como se muestra en la Figura 1.5.

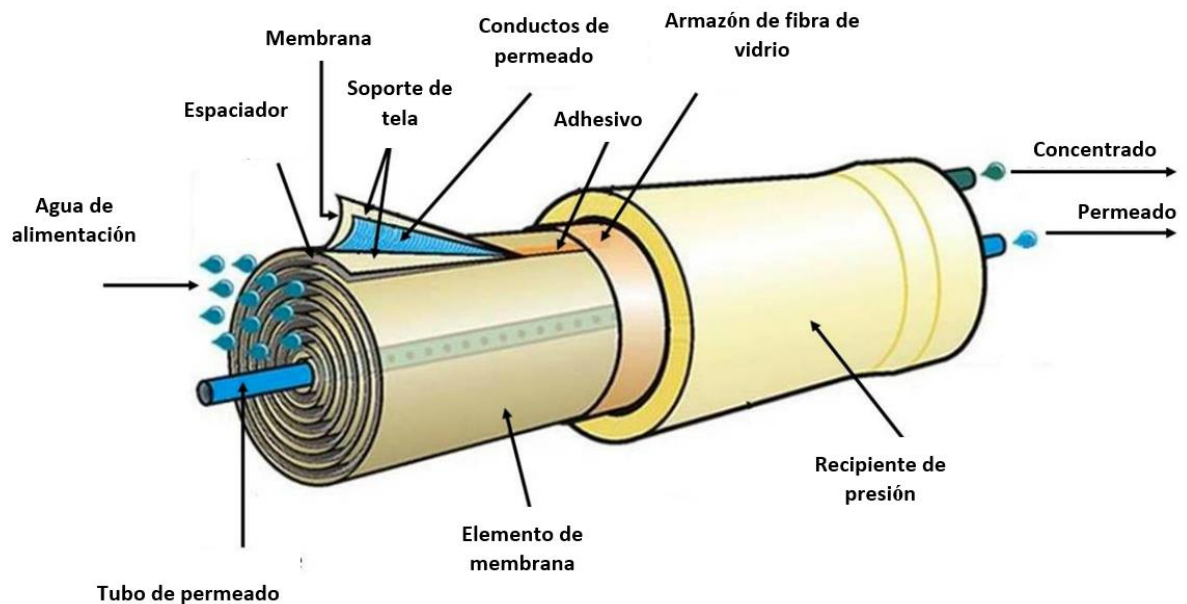


Figura 1.5 Módulo de membrana en espiral [36].

Una de las desventajas de las membranas en espiral es que el ensuciamiento es mayor que en los procesos de filtración tubular. Otra desventaja es que tampoco pueden manejar la limpieza mecánica de los elementos tubulares, y contienen una menor densidad de empaquetamiento.

Los módulos de MFH son la geometría más usada en la actualidad, en membranas de tipo tubular, su uso data de la década de 1960 en aplicaciones para OI. Debido a que poseen excelentes propiedades de transferencia de masa, hoy en día su utilización se ha ido expandiendo a diferentes áreas y procesos como la medicina, la agricultura, la separación de gases, la pervaporación, dentro de los gobiernos municipales y estatales aplicándose en campos como la desalinización del agua, la recuperación de aguas residuales [37].

Las MFH son un tipo especial de fibra de geometría tubular en la cual sus paredes funcionan como membrana semipermeable. Normalmente estas membranas son usadas en grupos que pueden ir de cientos a miles de fibras acomodadas dentro de un módulo como se muestra en la Figura 1.6.

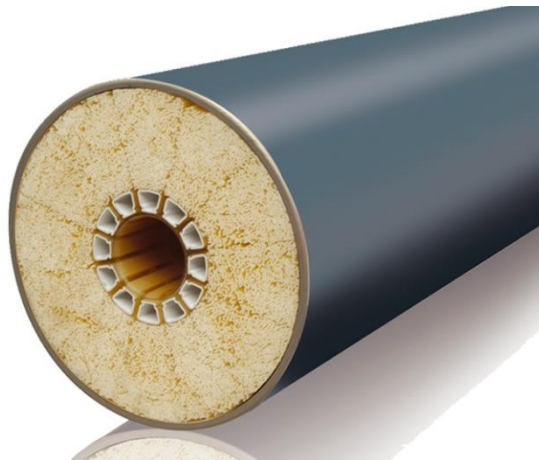


Figura 1.6 Módulo de Membrana de fibra hueca [38].

Las MFH poseen la ventaja de ofrecer una mayor superficie de membrana eficaz por unidad de volumen del dispositivo de separación (módulo de membrana), lo que da como resultado una intensificación del proceso. Por ejemplo, debido a que la relación superficie

contra volumen varía inversamente con el diámetro de la fibra, un dispositivo de membrana de 0.04 m^3 puede acomodar fácilmente 575 m^2 de área de membrana eficaz en forma de fibra hueca, comparados con los 30 m^2 de superficie que ofrecería una membrana plana en un módulo en espiral. Además, la forma de fibra hueca proporciona un buen soporte mecánico y facilita el manejo durante la fabricación de los módulos y su operación. Las MFH también presentan problemas, ya que suceden fallas como la incrustación y taponamiento de poros por materia en forma de partículas debido a un espacio libre relativamente bajo entre las fibras, así como los pequeños diámetros interiores de la MFH. Este problema se reduce en gran medida diseñando sistemas con un buen pre-tratamiento de alimentación antes de enviarlo a la fibra hueca.

1.5 Preparación de Membranas de fibra hueca

La preparación de MFH puede llevarse a cabo por inversión de fase usando métodos de hilado en seco, hilado en húmedo o hilado húmedo-seco. El proceso es extremadamente complejo ya que la preparación de membranas de fibra hueca implica consideraciones mecánicas, termodinámicas y cinéticas. Para el proceso de hilado en seco, las membranas de fibra hueca extruidas sólo se exponen a un ambiente gaseoso antes de la vitrificación, mientras que las membranas huecas hiladas en húmedo se exponen a un entorno líquido antes de la vitrificación. El proceso de hilado húmedo-seco es el más utilizado para la fabricación de membranas de fibra hueca comerciales y la diferencia con los anteriores es que existe un espacio de aire entre el hilo de membrana que sale de la aguja del dado extrusor conocido como spinneret y el baño de coagulación. Las etapas se pueden describir como sigue:

- i. Preparación de la solución polimérica de extrusión.
- ii. Dosificación simultánea de las dos soluciones poliméricas de hilado (para el caso de MFHDC), así como de la solución perforante mediante diferentes bombas de precisión.
- iii. Convergencia de las dos soluciones poliméricas en el dispositivo denominado spinneret, en donde las soluciones poliméricas y de perforación experimentan esfuerzos cortantes y posiblemente flujos convergentes.

- iv. Una vez que salen las dos soluciones a través del spinneret (la solución de NS por la parte central, y las poliméricas de extrusión por la sección externa) en el espacio de aire (entre el spinneret y el baño de agua), sucede el primer contacto de las dos soluciones por dentro de la membrana, iniciando desde la parte interna de la misma el proceso de inversión de fases y, por ende, el inicio de la coagulación interna de la solución polimérica de extrusión interna.
- v. Al mismo tiempo cuando salen las soluciones por la aguja del spinneret (en el espacio de aire), en la parte exterior de la membrana, sucede una rápida evaporación del disolvente desde la superficie exterior de la membrana naciente, y el contacto con la humedad del ambiente, lo que induce el inicio de la inversión de fases en la parte exterior de la membrana de forma más lenta.
- vi. Luego, como la fibra está naciendo desde una aguja a una altura respecto al baño húmedo ocurre un estiramiento y fuerzas de elongación por la gravedad y por los dispositivos encargados de embobinar la fibra (en caso de ser utilizados).
- vii. Una vez que la fibra se sumerge en el baño de no solvente se acelera la inversión de fases por fuera de la pared de la fibra y empieza la solidificación inducida por el baño de coagulación externo.
- viii. Se utilizan postratamientos adicionales para eliminar los disolventes residuales y controlar el tamaño de poro.

En la Figura 1.7 se resumen los factores clave y su influencia en el desarrollo de la estructura de la membrana de fibra hueca, MFH.

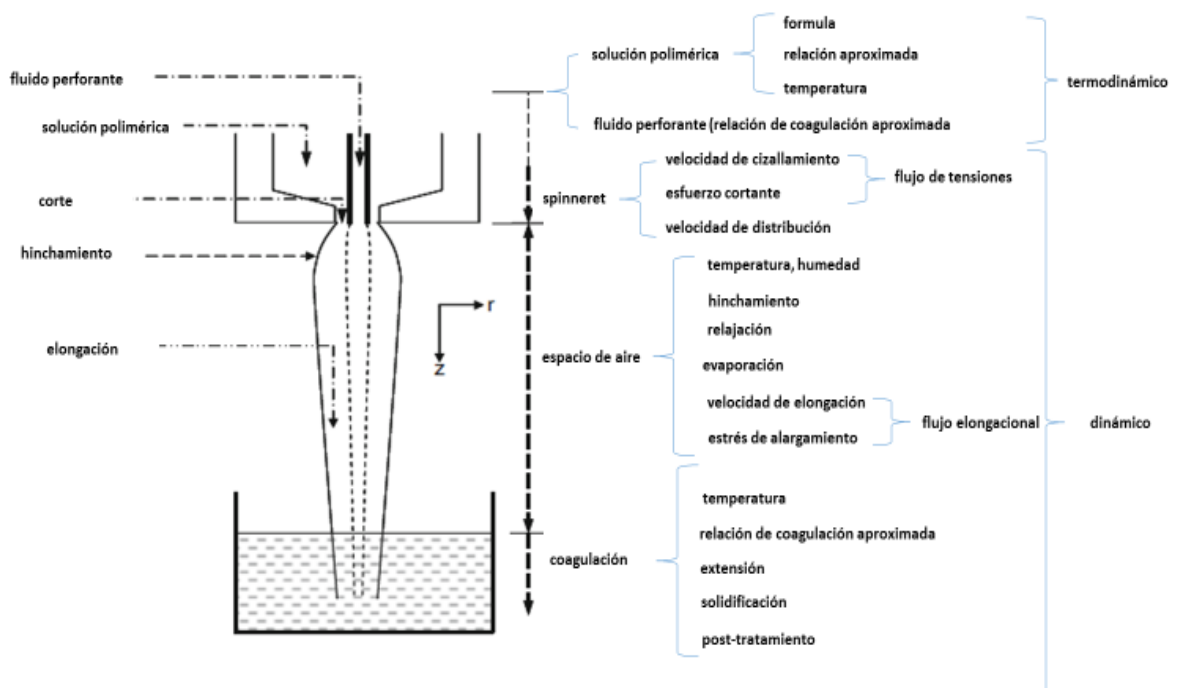


Figura 1.7 Factores que afectan la preparación de una membrana fibra hueca por el método hilado húmedo-seco [39].

1.6 Inversión de fases

Los mecanismos por los cuales puede llevarse a cabo la inversión de fase en membranas poliméricas son por cambio de temperatura, evaporación, absorción de vapor y difusión de un NS. La separación de fases inducida por NS es el enfoque más ampliamente utilizado para preparar membranas porosas. El proceso consiste en agregar un NS a una solución polimérica en donde en un principio la solución polimérica es tolerante al NS, por lo que puede permanecer homogénea y termodinámicamente estable hasta llegar a una concentración crítica de tolerancia de NS, en donde el sistema para minimizar su energía de Gibbs de mezcla se separa en dos fases: una rica en polímero, que al final va a endurecerse, y formar la matriz de la membrana; y otra que es pobre en polímero que en el transcurso de la precipitación formará los poros de la membrana. Esta separación de fases puede suceder por inestabilidad binodal o espinodal, dependiendo de si sucede lenta o rápidamente. Dicha velocidad de separación de fases tiene un gran impacto sobre la morfología final de MFH.

Para un sistema ternario simple, que consiste en un polímero, un solvente y un NS que estén a presión y temperatura constantes, la energía libre de Gibbs de mezcla (ΔG) se puede calcular usando la ecuación 1 basada en la teoría de Flory-Huggins de la siguiente manera:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + X_{12} n_1 \phi_2 + X_{13} n_1 \phi_3 + X_{23} n_2 \phi_3 \quad (1)$$

Donde n_i , ϕ_i y X_{ij} son el número de moles, la fracción de volumen y el parámetro de interacción binaria de los componentes de polímero, solvente y NS respectivamente.

Las interacciones termodinámicas entre los tres componentes del sistema (polímero, solvente y NS) para la formación de membrana al salir del spinneret y al sumergirse en el baño de NS, se visualizan utilizando el diagrama de fases ternario desarrollado por Tompa a finales de los años 1950, y por Strathmann y Michaels en los años 70. La Figura 1.8 ilustra un diagrama de fase ternario típico en el que cada esquina del triángulo representa un componente puro, y cualquier punto situado dentro del triángulo representa una mezcla de los tres componentes. Los elementos esenciales de un diagrama de fases incluyen las curvas binodal y espinodal, el punto crítico, las líneas de unión y la región metaestable. La línea de unión une dos puntos de la binodal que están en equilibrio termodinámico. Un extremo de la línea de unión representa la composición del polímero en la fase rica en polímero, mientras que el otro extremo representa la composición del polímero en la fase pobre en polímero. El punto de intersección entre las curvas binodal y espinodal se conoce como el punto crítico [39]. Los diagramas de fase sirven para entender, de una manera más esquemática y sencilla cuáles son los mecanismos de crecimiento de la estructura porosa de la membrana, los cuales pueden suceder por separación líquido-líquido, separación sólido-líquido, cristalización, gelificación, vitrificación, entre otros.

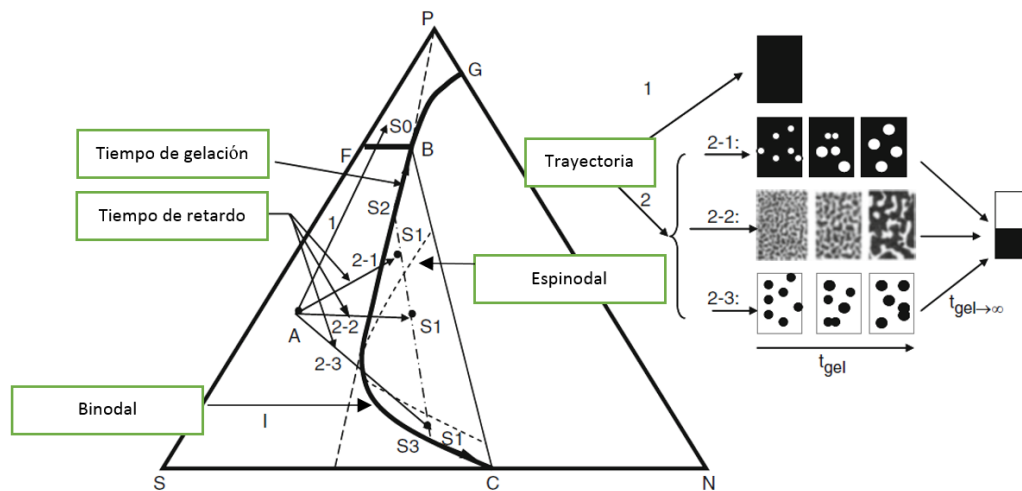


Figura 1.8 Diagrama de fase ternario para un sistema de tres componentes Polímero/Solvente/NS [39].

El proceso de formación de membrana es un proceso competitivo que depende del tiempo de retardo y del tiempo de gelificación los cuales son dos escalas de tiempo macroscópicas, que influyen en las morfologías de la membrana

El tiempo de retardo es el tiempo que tarda la solución polimérica en llegar del punto A hasta cualquiera de los puntos S1 de la gráfica y este es un intervalo de tiempo desde el momento en que la solución polimérica entra en contacto con el NS y se separa en dos fases, representado por la trayectoria de A hasta cualquier S1. Según la diferencia en el tiempo de retardo se le denomina como desmezclado (DM) instantáneo, si la solución polimérica se separa en dos fases justo al contacto con el NS, o bien se le conoce como desmezclado ralentizado, si la solución polimérica dura mucho tiempo en la región homogénea antes de cruzar la binodal. Dependiendo de la trayectoria por la cual se cruza la línea binodal será el tipo de estructura que se forme en la membrana en el paso de DM. Si S1 está entre las curvas binodal y espinodal ocurre una formación lenta por nucleación y crecimiento y si S1 está dentro de la curva espinodal será el crecimiento rápido por descomposición espinodal

El tiempo de gelificación representado en la trayectoria S2 a B también tiene una influencia significativa en la morfología final de la membrana después de que sucede el

DM, pues este progresa a una fase de coalescencia. Debido al fenómeno de coalescencia la morfología final de la membrana no se puede atribuir completamente a la velocidad de DM inicial. Como se observa en la figura 8 un retardo en el tiempo de gel aumenta el tamaño de poros [39].

1.7 Materiales de las membranas

La preparación de las membranas para purificación de agua se hace a partir de polímeros o de materiales cerámicos. Las membranas cerámicas son mucho menos utilizadas en el tratamiento de agua debido a sus altos costos de fabricación, comparados con las membranas poliméricas comercialmente disponibles [40]. Las membranas cerámicas pueden tener una mayor resistencia al transporte de agua, y por lo tanto pueden requerir de alta presión transmembrana para mantener el flujo deseado. Otra característica que tienen las membranas cerámicas es su resistencia en un rango muy amplio de pH, generalmente de 0 a 14, y son capaces de soportar presiones muy altas y altas temperaturas a veces mayores de 100 ° C. Los materiales de construcción pueden ser óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio o un compuesto de carbono. Las configuraciones más comunes de membranas son las tubulares, pero también existen las de elementos planos y monolíticos, que normalmente son más gruesas que las MFH poliméricas, por lo que tienen densidades de empaque menores. También son intrínsecamente frágiles y por lo tanto es más caro su empaque y sellado [41].

Las membranas poliméricas son las más comunes en la industria para la separación, porque tienen una buena eficiencia, son económicas, de fácil escalamiento y conllevan a menores costos de operación. Sin embargo, son más limitadas en resistencia química, y térmica que las membranas cerámicas, por lo que se restringe su aplicación. Existen polímeros que son comúnmente utilizados en las membranas poliméricas, como la polisulfona (PS), poliamida (PA) poliacrilonitrilo (PAN), polietersulfona (PES), fluoruro de polivinilideno (PVDF), poliéter cetona (PEC), poliimida (PI) [42]; pero también existen otros polímeros en desarrollo que son posibles candidatos para las nuevas generaciones de membranas de NF, tal es el caso de la PFS, un polímero amorfo de alta ingeniería que por su relativo bajo costo y por sus excelentes características físicas y químicas, tales como una alta resistencia a la hidrólisis, a la plastificación, al calor, así como estabilidad

térmica a largo plazo y un amplio rango de compatibilidad con otros materiales; supera a muchos de sus antecesores haciéndolo atractivo para el desarrollo de membranas de NF [43]. Una deficiencia tanto de la PFS como de los polímeros antes mencionados es su naturaleza hidrófoba. Esto significa que la superficie de membrana también es hidrófoba, por lo cual no existe una interacción de puente de hidrógeno con el agua, haciendo que los solutos hidrófobos que se aproximan a la superficie de la membrana experimenten un proceso espontáneo de aumento de la entropía, que hace que sean fácilmente absorbidos o adsorbidos y depositados sobre la superficie de la membrana, causando el bloqueo de los poros de esta. Esto conduce a un ensuciamiento severo de la membrana, disminuyendo su rendimiento y reduciendo el tiempo de vida útil de la misma [44].

1.8 Membrana de matriz mixta con nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM)

La combinación de materiales de membrana orgánicos e inorgánicos, conocidos como membranas de matriz mixta (MMM), puede ser una estrategia adicional atractiva y prometedora para lograr una membrana más deseable. Las MMM mejoran las propiedades de las membranas poliméricas al combinar la fácil procesabilidad de los polímeros y la selectividad superior de los materiales inorgánicos. La fabricación difícil y costosa de membranas inorgánicas se puede evitar mediante el uso de MMM, que utilizan polímeros como la fase continua y las partículas inorgánicas como la fase dispersa [45]. Con esta estrategia, se pueden combinar las ventajas de las membranas poliméricas y cerámicas, y se puede resolver algunos de los problemas que enfrentan las membranas poliméricas. Un método simple para hacer estas membranas de matriz mixta es la incorporación de materiales inorgánicos en membranas poliméricas. El polímero y las fases inorgánicas pueden unirse mediante las fuerzas de Van der Waals y enlaces covalentes o de hidrógeno [12].

El método principal para preparar MMM para NF consiste en una previa dispersión de las nanopartículas en la solución polimérica que será extruida para la fabricación de MFH por inversión de fase, de manera que al final las nanopartículas queden embebidas en la fase continua [12].

Uno de los materiales más prometedores para mejorar las propiedades de las membranas de tratamiento de agua son los nanotubos de carbono (NTC). Los NTC son un alótropo de carbono que consisten en láminas de grafeno enrolladas. Un nanotubo de carbono de pared simple (NTCPS) es un cilindro con forma de aguja hecho por una lámina de grafeno enrollada que da la forma de una carcasa gráfica con diámetros entre 0.4 y 3 nm. Los NTC con varias capas gráficas concéntricas se conocen como nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) con diámetros hasta de 100 nm. Se pueden llegar a obtener NTC de hasta 20 cm de longitud. Los NTC han generado interés debido entre otras causas a que poseen características como alta flexibilidad, buena regeneración de adsorción, baja densidad, gran resistencia mecánica y gran aspecto de área [46].

Uno de los procesos más utilizados para agregar grupos funcionales a los NTC es el de la oxidación con ácidos, los cuales logran abrir los anillos grafénicos para introducir ahí grupos =O, OH y COOH desde los cuales también se pueden introducir otros grupos funcionales como la polietilenimina (PEI). El PEI es un polímero hidrofílico ramificado con grupos amino secundarios que al contacto con el agua a pH 7 se protonan y dan una carga positiva. Los NTCPM funcionalizados con PEI han demostrado remover colorante aniónico Alizarin Red S [47]. Gracias a la funcionalización con ácidos y con PEI los NTC logran bajar las interacciones de Van der Waals que existen entre ellos lo que hace posible una mejor dispersión de los mismos en las soluciones poliméricas de extrusión. Además de esto, la funcionalización de los NTC resulta de mucha utilidad para el caso de MMM para tratamientos de agua dado que estos grupos que decoran a los NTC son anfóteros al contacto con el agua lo que hace que posean una carga específica a un determinado pH, creando así un potencial de voltaje alrededor de ellas conocido como potencial zeta. El cual se define como la diferencia de potencial entre el medio de dispersión y la capa estacionaria de fluido unida a la partícula como se muestra en la Figura 1.9.

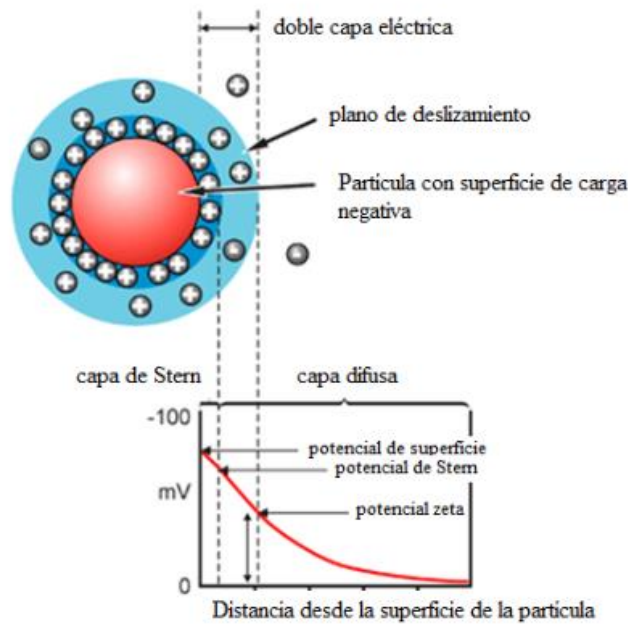


Figura 1.9 Potencial zeta de una partícula.

Se ha reportado que el potencial zeta obtenido de los NTC cuando se tienen grupos COOH puede llegar a ser de hasta -50 mV y cuando se tiene grupos PEI de hasta +50 mV a pH 7.

A continuación, se muestra la Figura 1.10 los NTC con dichos grupos funcionales:

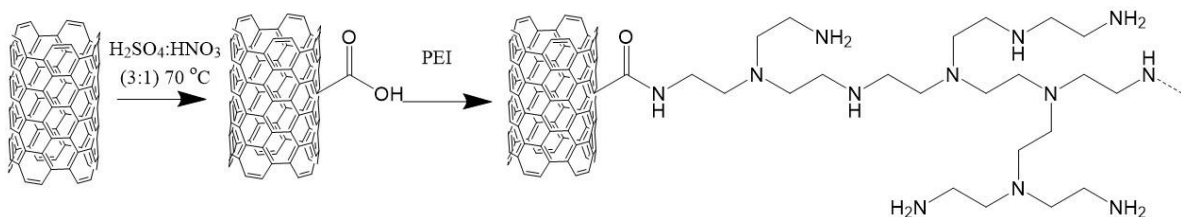


Figura 1.10 Funcionalización de NTC

1.9 Mecanismo de separación en membranas de nanofiltración

El proceso de NF es complicado pues las membranas no son ni completamente porosas ni completamente densas por lo que el proceso se ve afectado por eventos micro

hidrodinámicos e interfaciales que ocurren en la superficie de la membrana y dentro de los nanoporos de la membrana. El rechazo de las membranas de NF depende de una combinación de efectos estéricos y de Donnan [12][33].

El mecanismo de separación de iones de las membranas de NF está basado en efectos de tamaño de poro y efectos de carga en la interfase y los poros debido a los grupos iónicos como SO_3H y COOH que contienen los polímeros utilizados para fabricarlas. Por lo tanto, las membranas tienen carga cuando están en solución por lo que existe una interacción de estas cargas con las partículas a remover cargadas.

Por lo tanto, en las partículas a remover cargadas no solo su tamaño es importante pues según sea la carga de las partículas habrá una concentración mayor de las partículas en el interior y la superficie de membrana respecto a la solución si estas tienen carga opuesta a la superficie de la membrana o una concentración menor si tienen la misma carga que la superficie de la membrana. De este modo según sea el caso, un diferencial de potencial en la interfase de la membrana llamado potencial de Donnan es creado para contrarrestar el transporte de contra iones a la fase de solución y de co-iones a la fase de membrana cuando se aplica un diferencial de presión en una membrana. En si el efecto del potencial de Donnan es repeler el ion de la membrana. Debido a los requisitos de electro neutralidad, el contra ión también se rechaza y se produce el rechazo de sal [48].

Una de las características importantes que ayudan a comprender el mecanismo de exclusión de Donnan son los puntos isoeléctricos (PI) en la superficie de contacto y dentro de los poros de la membrana. Al pH del punto isoeléctrico, no se produce repulsión electrostática, existe una potencial zeta de cero y solo se produce el mecanismo de impedimento estérico. Cuando la solución de pH se ajusta por debajo del punto isoeléctrico la superficie de la membrana se cargará más negativamente (potencial zeta negativo) y a un pH superior al punto isoeléctrico, la superficie de la membrana se carga más positivamente. Esta reacción ocurre debido a la disociación de grupos funcionales en la superficie y dentro de los poros creando en toda la región de la membrana [49].

En el caso de MMM el mejoramiento en el efecto de Donnan es debido al aporte en la contribución de densidades de carga que tienen dichas nano partículas a la superficie

selectiva y dentro de los poros en una región efectiva determinada; siendo más preponderantes en la contribución del efecto de Donnan las regiones con poros más pequeños en la región selectiva (siempre y cuando el ancho de la capa difusa no se traslape) hasta regiones menos preponderantes con los poros más grandes donde se encuentran la capa de soporte de una membrana [50][51]. También en este sentido los NTCPM se teoriza que remueve tintes gracias a puentes de hidrogeno, interacciones pi, interacciones electrostáticas y relleno mesoporoso.

1.10 Ensuciamiento de membranas de nanofiltración

El ensuciamiento se define como un proceso que resulta en la pérdida de rendimiento de una membrana debido al depósito de sustancias suspendidas o disueltas en superficies externas, en las aberturas de los poros o dentro de sus poros, mientras que la polarización por concentración (PC) es la acumulación de la concentración de soluto en la superficie de la membrana debido a la selectividad de la membrana. A pesar de que la PC es un proceso reversible, puede facilitar el ensuciamiento irreversible de la membrana al alterar las interacciones entre el solvente, el soluto y la membrana.

El ensuciamiento en las membranas de NF es un problema severo e inevitable que conlleva a un aumento en los costos operativos, debido al aumento en consumo de energía, consumo de químicos de limpieza, horas hombre de mantenimiento y reducción de la vida útil de las membranas. Por todo esto, se han hecho esfuerzos especiales de investigación para ayudar a mejorar las cualidades de las membranas y evitar el ensuciamiento [52]. Uno de los enfoques más utilizados es la adición de nanopartículas con grupos químicos que hagan más hidrofílicas las superficies de las membranas.

El ensuciamiento en procesos de membrana NF se nota debido al aumento de la presión transmembrana a flujo constante, o debido a la reducción gradual del caudal de filtrado a presión constante, causado por la adsorción o deposición de materia en suspensión dentro de los poros de la membrana o sobre la superficie de la misma. Los mecanismos de ensuciamiento se clasifican como adsorción de poros, bloqueo de poros y formación de torta.

La clave para comprender los fenómenos de ensuciamiento es entender las interacciones entre la química de la superficie de la membrana, las interacciones membrana-soluto y las interacciones soluto-soluto. Las interacciones membrana-soluto determinarán el ensuciamiento a través de la adsorción de soluto en la superficie de la membrana, y las interacciones soluto-soluto facilitarán el ensuciamiento por agregación de solutos en solución y/o en la superficie pre-adsorbida con solutos [53]. Cabe mencionar que este mismo proceso de adsorción o absorción de los solutos en la superficie de la pared de la membrana también tiene el potencial de cambiar las cualidades electrostáticas de la misma membrana,

La primera etapa del ensuciamiento sucede en el transporte de solutos desde la fase líquida, a la superficie de la membrana. El efecto neto es que se genera una capa delgada límite de solutos en las inmediaciones de la membrana por polarización por concentración PC.

La adsorción de poro ocurre cuando partículas de diámetro menor al diámetro de poro se incrustan en los poros reduciendo su diámetro. Esta constricción del poro cambia el volumen total que forman los poros, mientras que el número total de poros permanece constante. La adsorción es una consecuencia de la energía superficial y un proceso de equilibrio termodinámico, y se produce cuando existen interacciones específicas entre solutos o partículas y la membrana. Las interacciones generalmente son de tres tipos: débiles de Van der Waals, atracción electrostática, o de enlace químico, dependiendo de los grupos funcionales involucrados.

El bloqueo de poro resulta de la incrustación de partículas dentro del poro de tamaño similar al mismo. El número total de poros se reduce debido al bloqueo de poros individuales, sin necesariamente tener que haber al mismo tiempo afectación en los diámetros de poros individuales. Al igual que la adsorción de poros, el cambio en el volumen de poro es proporcional al volumen del filtrado. Si el caudal a través de toda la membrana se mantiene invariante, el bloqueo del poro da como resultado un flujo local incrementado a través de los poros que permanecen abiertos, y una tasa de transferencia de masa más alta que puede o no incrementar el ensuciamiento interno.

La formación de torta es el proceso mediante el cual las partículas que son demasiado grandes para pasar a través del poro se acumulan capa por capa sobre la superficie externa de una membrana creando una nueva capa, dando lugar a una resistencia adicional al flujo de permeado. La formación de torta proporciona una resistencia adicional a la filtración que aumenta con el tiempo de operación y hace que la presión transmembrana aumente (operación de flujo constante) o equivalentemente, el flujo de permeado disminuye (operación de presión constante). La morfología de la torta dicta la disminución del flujo, mientras que la interacción entre la capa de torta y la superficie de la membrana determina la reversibilidad de ensuciamiento [54][52]. A continuación, en la Figura 1.11 se muestra como ocurre el ensuciamiento de membrana por los diferentes mecanismos.

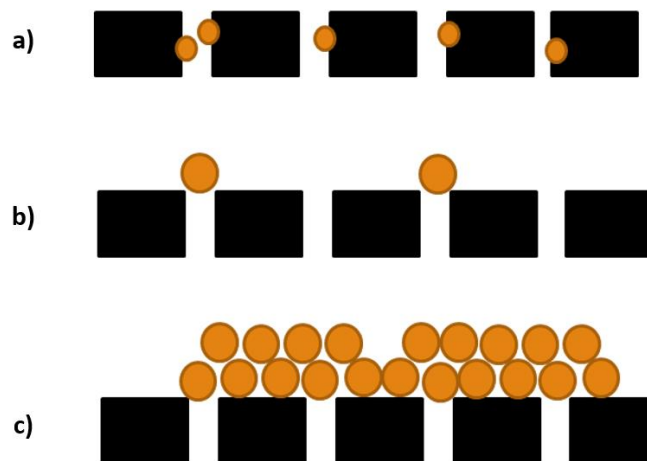


Figura 1.11 Representación esquemática de los tipos de fallas por ensuciamiento en membranas porosas. a) adsorción b) bloqueo de poro c) formación de torta.

1.11 Casos de estudio

Un estudio de Rabbani Esfahani y col. demostró que la incorporación de NTCPM y TiO_2 (relación 1:1 y concentración 1% p/p polímero) en una membrana plana para UF de PFS puede tener efectos sinérgicos de mejora sobre el antiensuciamiento y permeación. La permeación logró mejorarse debido a la formación de poros más grandes interconectados

debido a los nanocompuestos, y el antiensuciamiento se mejora probablemente entre otras causas debido a una carga más electronegativa en la superficie de la membrana por presencia de los NTCPM y a una degradación de los ácidos húmicos fomentada por los dos nano compuestos [16].

En otro estudio Sha y Murthy [17], acerca del comportamiento de diferentes tipos de funcionalización de NTC (grupos azida, amida y oxidados) sobre la morfología membranas planas de Polisulfona (PS), encontró que para todos los tipos de NTC se mejora la resistencia térmica y química, así como también la hidrofiliidad debido a menores ángulos de contacto. También se encontró que se mejoraba la adsorción de metales pesados en las membranas probablemente debido a las propiedades de mejora de absorción de los NTC y a un menor tamaño de poro al incrementar el contenido de NTC. A su vez se encontró una mejora en la interacción de los NTC con la PS.

Una investigación sobre remoción de bisfenol-A del agua incorporó NTCPM sin funcionalizar a membranas de polisulfona (PS). Se encontró que la porosidad general y el tamaño de poro promedio de las membranas compuestas mostraron una tendencia a aumentar, seguido de una disminución con el contenido de los NTCPM. Se observó que la capacidad de adsorción de bisfenol-A por las membranas fue notablemente mejorada gracias a los NTCPM. La adsorción aumentó gradualmente a medida que los contenidos de NTCPM aumentaron en la región experimental. En el proceso de filtración, la membrana limpia de PS apenas podía rechazar bisfenol A en el estado estacionario, mientras que las membranas modificadas mantuvieron una tasa de rechazo del 20% en las mismas condiciones de operación [55].

Un estudio sobre NTCPM oxidados agregados a una membrana de polietersulfona (PES) plana encontró que la adición de los NTCPM mejoró la hidrofiliidad debido a la migración de los nanocompuestos negativos hacia la superficie de la membrana. Además, se mejora el rechazo de sales debido al aumento en el efecto de Donnan, debido a la carga negativa

de los NTCPM. Se reporta una mejora en el antiensuciamiento debido a la fuerte repulsión entre el suero bovino y la carga negativa de los NTCPM [46].

En un trabajo sobre preparación de MMM planas basadas en polietersulfona (PES) y NTC carboxilados, de diferentes diámetros 20 nm y 40 nm, mediante el método de inversión de fase para la aplicación de NF. Se determinó que la incorporación de NTC a las membranas resultó en flujos y rechazos de sal más altos que la membrana PES sin contenido de NTC, esto debido al mejoramiento del efecto de Donnan. Las MMM con NTC más delgados (20 nm) obtuvieron mejores rendimientos de filtración que aquellas embebidas con NTC más gruesos (40 nm). La introducción de NTC mejoró tanto el flujo de agua como el rechazo de sal, especialmente a la concentración de NTC de 0.1% en peso. El flujo de agua pura de la membrana PES / NTC 20 nm fue alrededor de un 660% más alto que la membrana prístina de PES. Con una concentración de NTC de 0.1% en peso, de NTC 40 nm se obtuvieron rechazos de Na_2SO_4 de 87.25% a 4 bar. A mayor carga de NTC redujo el rendimiento de filtración [19].

En otro estudio sobre MFH de polifenilsulfona (PFS) se varió la concentración de NTCPM oxidados de 0% a 1% P/P en la MFH con concentraciones poliméricas de la solución de extrusión de 15%, 18% y 20%. El estudio concluyó que el rechazo para ácido húmico de 50000 Da no se ve afectado por la adición de NTC a la MFH siendo del 98% para todas las membranas pues la contribución de rechazo estérico de todas las membranas y la carga electronegativa de la PFS era suficiente. Sin embargo, para el colorante Proción rojo, 650 Da. se ve una mejora por la contribución de NTCPM cuando la concentración de polímero es de 20%, debido no al efecto estérico, sino al aporte de electronegatividad los NTCPM oxidados. También se observó una mejora en la propiedad de antiensuciamiento debido a la carga de NTCPM oxidados por una mayor hidrofiliidad [18].

En otro artículo se reporta la evaluación de la influencia de NTCPM funcionalizados en una MFHDC de UF hecha de polietersulfona y fluoruro de polivinilideno (PES/PVDF) en esta se dejó fija la concentración de NTCPM sin funcionalizar en la parte de soporte y se varió la concentración de NTCPM carboxilados en la parte selectiva. Los resultados

arrojaron un mejor rechazo de las membranas con NTCPM funcionalizados en la parte selectiva en cuanto a proteína de suero bovino ASB comparado con moléculas neutras de polietilenglicol y polisacáridos debido a las repulsiones electrostáticas por cargas negativas de la superficie y el ASB. También se comprobó una mejora en la resistencia mecánica de las membranas con NTCPM por medio de pruebas a tensión y pruebas de compactación de la membrana a diferentes presiones de flujo [20].

Una investigación Chenwei Zhao y colaboradores fabricaron MFH para NF de poli(m-fenilen isoftalato) (PMIA) modificadas con NTCPM carboxilados por el método de hilado en húmedo seco de inversión de fase. Se mezclaron diferentes contenidos de NTCPM (0.0675%, 0.10% y 0.15%) en el PMIA para mejorar el rendimiento de las membranas NTCPM / PMIA NF. Se caracterizaron la morfología de la membrana, las propiedades de la superficie y los rendimientos de separación de solutos de las membranas NTCPM-C / PMIA NF. Los resultados mostraron que las membranas NTCPM-C / PMIA NF con 0.1% de NTCPM exhibieron el mejor desempeño de las membranas en cuanto a flujo de agua de hasta $51 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ y tuvieron rechazo de Na_2SO_4 de 81% a 10 bar. Los resultados de la eliminación de tinte experimental mostraron que las membranas exhibieron una mayor eliminación para el rojo directo 23 y el rojo congo con más carga negativa [21].

En otro estudio Vahid Vatanpour y colaboradores utilizaron nanotubos de carbono de paredes múltiples modificados con trietilentetramina (TETA) como nano relleno orgánico en la fabricación de membranas de nanofiltración de PVC. Se investigó el rendimiento de las membranas en términos de permeabilidad al agua, proteína, colorante, rechazo de proteínas y rechazo del colorante azul Lanazol 3R. Los resultados mostraron que los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos funcionales de los NTCPM mejoran la hidrofilia de las membranas fabricadas y provocando un aumento de la permeabilidad. La permeabilidad en la membrana que contenía 0.25% en peso de TETA-NTCPM alcanzó su valor más alto, y con la adición de más cantidad de NTC redujo el flujo al bloquear los poros de la membrana. También hubo una disminución significativa en la tasa de ensuciamiento de la membrana para las membranas híbridas. El índice de recuperación de flujo pasó de 62.2% a 76.1%. Además, se incrementó el rechazo del

colorante y el factor de ensuciamiento BSA combinado y azul Lanazol 3R para las membranas modificadas [22].

HIPÓTESIS

La remoción de sales y colorantes, el antiensuciamiento y la permeabilidad, mejora cuando se agregan NTCPM funcionalizados a la capa externa de una MFHDC.

OBJETIVOS

GENERAL

Obtener MFHDC con diferentes concentraciones de NTCPM PEI y NTCPM oxidados y determinar el efecto de la concentración de dichos nanotubos en las propiedades de la MFHDC como son: remoción de sales, azul de metileno, efecto de antiensuciamiento, permeabilidad y morfología.

ESPECÍFICOS

1. Establecer las condiciones óptimas de preparación de las MFHDC con NTCPM oxidados y NTCPM PEI.
2. Determinar el efecto de la concentración de NTCPM funcionalizados propuestos en las propiedades de permeabilidad, remoción de sales, antiensuciamiento y remoción de colorantes, así como la morfología final obtenida.

CAPITULO 2 METODOLOGÍA

2.1 Preparación de NTCPM modificados

Los NTCPM son fuertemente hidrófobos y generalmente tienen una solubilidad muy baja en todos los solventes. Para superar estos problemas, la superficie de los NTCPM se trató con ácidos H_2SO_4 y HNO_3 para introducir grupos funcionales hidrófilos. Se sabe que los NTCPM tratados con ácido contienen grupos COOH , C-OH y C=O en sus superficies lo que hace que muestren una buena dispersión en disolventes orgánicos polares [46]. Para la oxidación química se experimentó con 3 tratamientos. El tratamiento 1 consistió en una mezcla de 0.8 M de ácido nítrico y 0.8 M de ácido sulfúrico. Inicialmente, 70 ml de la mezcla ácida y 300 mg de NTCPM fueron agitados mecánicamente por 15 min a 60°C . Posteriormente se colocaron en un baño ultrasónico (Branson modelo 3510) a 100 W y 42 kHz por 2 h. Finalmente los NTCPM se filtraron y lavaron con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. Después se secaron en horno de convección por 24h a 100°C [56]. El segundo tratamiento, se realizó exactamente igual que el anteriormente descrito solo que con concentraciones de los ácidos al 8.0 molar. En el tercer tratamiento se colocó 300 mg de NTCPM en 20 ml de solución concentrada de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ relación 3:1 en baño ultrasónico por 20 minutos a 70°C con posterior filtración y remoción de humedad en horno a 100°C [57].

Para preparar los NTCPM modificados con PEI, los NTCPM prístinos y oxidados se agregaron en una solución de PEI, cloruro de sodio y agua, mezclándolos durante 10 minutos. Las proporciones de NTCPM, el contenido de PEI y cloruro de sodio en la mezcla fueron 0.070% p/p, 0.014% p/p y 0.10% p/p, respectivamente, con un volumen total de la solución acuosa de 343 ml. Después la solución obtenida se colocó por 2 h en agitación con punta ultrasónica a 100 W. Después, se eliminó el exceso de PEI y cloruro de sodio mediante (A) filtración y (B) reprocesos de dispersión. En (A) La suspensión se filtra a través de un papel de filtro de lecho poroso de $0.45\ \mu\text{m}$. En (B) Los NTCPM filtrados se re-dispersaron en 343 ml de agua destilada por ultrasonido con punta sónica a 20 W durante por 15 minutos. Después de repetir los procesos de filtración y re-dispersión

(A, B, A, B y A), se obtendrán los NTCPM tratados con PEI para después remover la humedad en horno a 100 °C [25].

2.2 Determinación de grupos carboxílicos por titulación de los NTCPM

60 mg de NTCPM oxidados se dispersaron en 60 ml de NaHCO₃ al 0.01 M durante 48 hr. Después se filtraron los nanotubos en un filtro de lecho poroso recuperando 10 ml del filtrado, los cuales se titularon con una solución ácida de ácido clorhídrico, HCl, al 0.01 M y 0.02 M. A partir del gasto volumétrico de solución ácida que se requirió para obtener el punto de inflexión, y con la ecuación 2 que se muestra a continuación se calcularon los grupos funcionales o equivalentes por gramos de grupos carboxilos presentes en los NTCPM:

$$n_{gf} = \frac{C_{HCl}(V_{HCl\ pre} - V_{HCl\ post})}{m_{NTCPM-ox}} = \frac{eq_{pre} - eq_{post}}{m_{NTCPM-ox}} \quad (2)$$

Donde n_{gf} es el número de grupos funcionales o equivalentes, C_{HCl} es la concentración de la solución de HCl utilizada para la titulación, $V_{HCl\ pre}$ y $V_{HCl\ post}$ son los volúmenes gastados de la solución de HCl en la solución de NaHCO₃ con y sin NTCPM oxidados respectivamente y $m_{NTCPMox}$ es la masa de nanotubos de carbono utilizados para la titulación

2.3 Análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) de NTCPM

Se utilizó el equipo EDX Oxford X-sight acoplado al MEB JEOL, modelo JSM-630LV para obtener información de composición elemental de los NTCPM. Un haz de electrones finamente sincronizado escaneó las muestras y se monitoreó los electrones reflejados desde la superficie de la muestra. El impacto del haz de electrones produce rayos X, que son característicos de los elementos en la muestra. Mediante el análisis elemental de C, O y N se confirmó los porcentajes atómicos de los elementos en los NTCPM.

2.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) de NTCPM

XPS es una de las técnicas de análisis de superficies, que puede proporcionar información útil sobre la naturaleza de los grupos funcionales. Por medio de la prueba se buscó verificar los cambios en los porcentajes atómicos de carbono C1s en las energías de enlace de 297 eV y oxígeno en 542 eV en los nanotubos antes y después del tratamiento de oxidación ácida. También, se verificó por deconvolución del pico de carbono C1s los cambios en los porcentajes atómicos referentes a C-O/C=C ~ 284.6 eV, de C-OH ~ 285.2 eV, C=O ~ 286.8 eV, COOH ~ 289.1 eV y $\pi - \pi$ ~ 291 eV. La técnica se utilizó para intentar determinar el porcentaje de grupos carboxílicos presentes en los nanotubos.

También se verificó la presencia de nitrógeno alrededor de 400 eV con deconvolución del pico para confirmar la presencia de enlace amidas a ~ 401 eV, aminas primarias ~ 400 eV y secundarias ~ 402.6 eV.

2.5 Prueba de dispersión en agua y solventes de NTCPM

Se evaluó la capacidad de dispersión y la hidrofiliidad de los NTCPM-P NTCPM-C y NTCPM-C-PEI disolviendo los mismos en NMP, DMF, DMSO y agua con ayuda de baño ultrasónico. Para las pruebas se disolvieron 0.05% p/p de NTCPM en 6 ml de agua o solventes (NMP, DMF, DMSO) y se sonicaron durante 15 minutos en baño ultrasónico. Después se tomó nota del tiempo de sedimentación de los NTCPM.

2.6 Potencial zeta de NTCPM

Una cantidad de 0.2 % p/p NTCPM modificados se agregaron a 10 ml de agua a pH 7 y se mezclaron en un baño ultrasónico durante 15 minutos para obtener una suspensión diluida con un contenido de NTCPM. Las mediciones del potencial Zeta se realizaron con un analizador de potencial Zeta, Zetasizer nano ZEN3600 [25].

2.7 Raman de NTCPM

La caracterización de espectroscopía por Raman de los NTCPM se realizó con un Microscopio/Espectroscopio Confocal Raman InVia con un objetivo de 50X. La longitud de onda del láser utilizado fue 633 nm, un tiempo de exposición de 50 ms, acumulación de 1 y gradilla de 1800 l/mm. Las muestras se prepararon realizando una dispersión de cada formulación de nanotubos en acetona, posteriormente, se sónico la solución por 30 min y finalmente, se realizó el depósito de los nanotubos en solución en un porta objetos de vidrio el cual se encontraba sobre una placa de calentamiento a 70 °C. Se realizaron 3 depósitos por cada formulación, estos fueron muestreados al menos por triplicado para obtener espectros representativos y también, obtener un espectro con bandas definidas con la mejor resolución posible.

2.8 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de NTCPM

Los NTCPM modificados se caracterizaron por el método de FTIR con el equipo Nicolet 8700 en modo de reflectancia total atenuada (ATR) en intervalo de longitud de onda de 4000 a 650 cm^{-1} donde se buscó observar los picos característicos de los componentes.

2.9 Pruebas de punto de nube de soluciones poliméricas

Se hicieron pruebas de punto de nube utilizando el método de valoración por precipitación [58]. Se prepararán soluciones de polifenilsulfona PFS a una determinada concentración % p/p de PFS y NTCPM. Estas soluciones se precipitaron en el sistema de NS. A partir de la observación de la turbidez que puede o no suceder en la solución polimérica conforme se agrega el NS, es que se deduce la trayectoria de vitrificación de polímero, ya sea por separación de fase, si se observa dicha turbidez blanca, o por vitrificación directa, si no se observa. Cada punto de nube se presenta en un diagrama de fase ternario del sistema polímero/solvente/NS.

2.10 Preparación de MFHDC con NTCPM

Las MFHDC se prepararon por el método de inversión de fases usando la técnica hilado húmedo-seco. Para todas las pruebas en las que se prepararon soluciones poliméricas de extrusión con NTCPM una cantidad específica de NTCPM se dispersó en NMP por 15 minutos en baño ultrasónico. Después se agregó una cantidad específica de polímero PFS a la solución de NMP y NTCPM y se colocó en una plancha con agitación magnética a 60 °C por 18 horas para la completa disolución del polímero en NMP. Las soluciones de poliméricas de extrusión y la solución de perforación se cargaron en los cartuchos del sistema de bombeo. Posteriormente, mediante pruebas experimentales y considerando los datos registrados en la literatura consultada, se determinó el flujo volumétrico óptimo de extrusión de las soluciones poliméricas y de la solución de perforación, así como la relación óptima entre estos. De igual manera se determinó la altura óptima que debe tener el spinneret (dado de extrusión) respecto al baño de NS. La Figura 2.1 muestra de forma esquemática el módulo de preparación de membranas donde se muestra por donde fluyen las soluciones poliméricas de extrusión externa e interna y perforante dentro de los canales del spinneret. También se muestra el acomodo de las bombas de extrusión spinneret y baño coagulado.

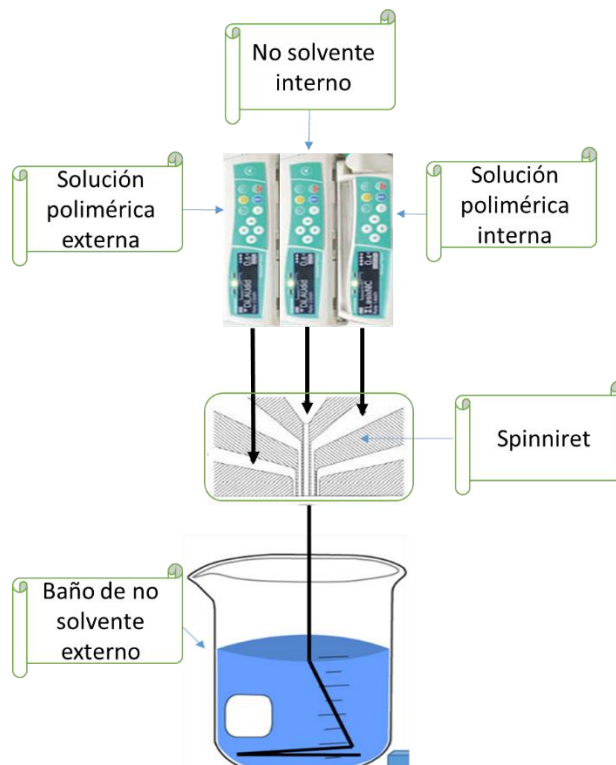


Figura 2.1 Módulo para preparación de membranas de fibra hueca de doble capa.

2.11 Análisis de MFHDC por Microscopia electrónica de barrido (MEB).

Se utilizó la técnica MEB con el equipo JEOL, modelo JSM-630LV para determinar la estructura y morfología de la sección transversal de las MFHDC, donde principalmente se busca observar que en la morfología no exista delaminación entre las dos capas de polímero, que la capa externa selectiva sea densa y fina mientras que la capa de soporte sea esponjosa y altamente porosa. También se busca el tipo de contorno que se forma en el exterior e interior de las membranas sean de circunferencia regular y concéntricas pues esto determina en gran medida la resistencia de la MFHDC [37]. Para poder cortar en su sección transversal las MFHDC estas fueron sumergidas en agua para posteriormente sumergirlas en nitrógeno líquido y poder hacer el corte. Estas muestras se cubrieron con una capa de oro como paso previo a la prueba de SEM con el equipo de metalización DENTUM VACUM DESCOPE

2.12 Análisis de MFHDC por Microscopio Óptico

Para medir el ancho aproximado de las MFHDC se utilizó un microscopio óptico LEICA modelo DMLM en modo de luz reflejada con lente de 10X.

2.13 Análisis de la rugosidad de MFHDC por microscopio de fuerza atómica (AFM)

Para este análisis se empleó un microscopio de fuerza atómica (AFM) marca Bruker modelo Innova, utilizando el modo Tapping y puntas de silicio marca Bruker, modelo TESP. Se realizaron micrografías de la topografía en la superficie de las muestras, programando un barrido en ventana de 5x5 μm a una velocidad de 0.5 Hz. Se realizaron al menos el análisis de cinco zonas de la superficie de cada formulación de fibra hueca y con respecto a estas imágenes obtenidas se realizó el análisis de rugosidad promedio.

El software NanoScope Analysis permitió determinar la rugosidad total de las diferentes formulaciones de las fibras huecas. Para determinar la rugosidad promedio se posicionó en dos extremos opuestos de las imágenes, utilizando para cada medición una ventana de un área de 2.51 x 2.51 μm , reportando el promedio de las dos zonas analizadas para cada micrografía de la muestra.

2.14 Pruebas de rendimiento de MFHDC

Para evaluar el rendimiento de las MFHDC se fabricó un sistema de pruebas simultáneas para 4 módulos los cuales se fabricaron de acero inoxidable 1" $\frac{1}{4}$ de diámetro y 30 cm de largo, con capacidad de 180 ml c/u. En el interior de los módulos se colocaron 6 fibras de membrana hueca de longitud efectiva de 19 cm c/u enrolladas en la parte inferior del módulo cerca del agitador magnético. El tipo de operación de los módulos se conoce como "dead-end" que consiste en tapar uno de los extremos de las membranas y aplicar una presión por medio de nitrógeno sobre el agua en el interior del módulo para que el agua a tratar sea filtrada por los poros de las paredes externas de las membranas hasta salir el flujo de permeado de agua purificada por el orificio interior de la membrana, como

se muestra en diagrama esquemático del sistema de filtración de la Figura 2.2. Los módulos se prepararon sellando las membranas con resina epoxi. Cada módulo contenía $\sim 41 \text{ cm}^2$ de área efectiva.

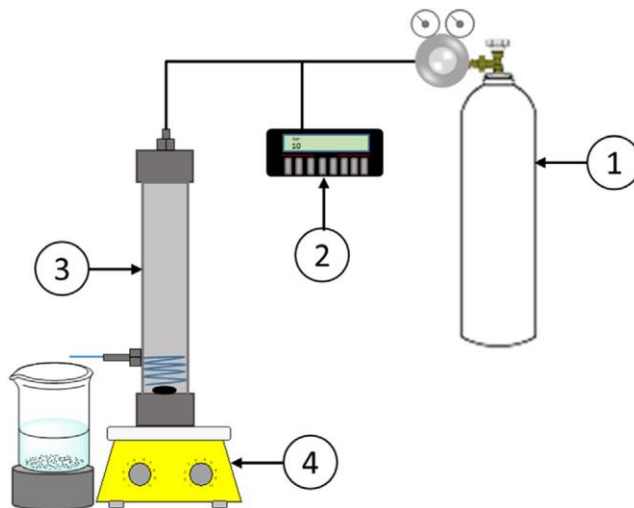


Figura 2.2 Esquema del sistema utilizado para las pruebas de las MFHDC donde: 1 es el tanque de nitrógeno, 2 el medidor de presión, 3 el módulo de membrana con agitador y 4 la placa con agitación.

La metodología para probar el rechazo de sales Na_2SO_4 , MgSO_4 y de los colorantes azul de metileno (AM), el ensuciamiento de AM y albumina de suero bovino (ASB) y el flujo de agua pura en el MFHDC se llevó a cabo de la siguiente manera. Primero se compactaron las membranas pasando agua pura durante 3 h a 10 bar. Luego, la presión se fijó en 7 bar para todas las pruebas en el siguiente orden: flujo de agua pura, soluciones de Na_2SO_4 , MgSO_4 , AM y ASB. Para cada prueba, excepto para ASB, el tiempo de prueba se fijó en 30 minutos. Después de probar las soluciones de Na_2SO_4 o MgSO_4 , se pasó agua pura durante 30 minutos para limpiar las membranas. Al final de la prueba de solución de colorante, la solución de AM se reemplazó por agua y el módulo de membrana se colocó en un baño ultrasónico durante 3 minutos para limpiar la membrana [59]. Después se realizó la prueba de flujo de agua pura durante 30 min para evaluar el ensuciamiento de la membrana por AM. Finalmente, se realizó la prueba de antiensuciamiento con ASB colocando una solución de buffer de fosfatos de ASB (pH 7.2) durante 3 h.

Posteriormente, la solución de ASB en el módulo se reemplazó por agua y el módulo se colocó en un baño ultrasónico durante 3 min para eliminar las proteínas en la superficie de la membrana [59]. Luego, se volvió a medir el flujo de agua pura a través de la membrana durante 30 minutos. Las concentraciones utilizadas para las pruebas mencionadas anteriormente fueron de 500 ppm para Na₂SO₄ o MgSO₄, 50 ppm para AM y 1000 mg l⁻¹ para ASB. Para medir las concentraciones de alimentación y permeado de Na₂SO₄ y MgSO₄ se usó un medidor de conductividad (conductímetro HACH sension 378). Para medir la concentración de AM se usó un espectrómetro UV-vis (Biotek, cita 3) ajustado a 660 nm. La porosidad de las fibras huecas, ϵ , se determinó pesando las MFHDC húmedas y secas usando la ecuación 3 [44].

$$\epsilon = \frac{(W_1 - W_2)}{\frac{\rho_w}{\frac{(W_1 - W_2)}{\rho_w} + \frac{W_2}{\rho_p}}} \quad (3)$$

Donde ϵ es la porosidad de la membrana (%), W_1 es el peso de la membrana húmeda (g), W_2 es el peso de la membrana seca (g), ρ_w es la densidad del agua (g cm⁻³), y ρ_p es la densidad del polímero (g cm⁻³) [60].

El tamaño de radio promedio se determinó por el método de velocidad de filtración [60]. Donde se midió el flujo volumétrico de filtración de agua pura a través de la membrana a una presión determinada de acuerdo con la ecuación 4 de Guerout–Elford–Ferry, (GEF), el radio promedio r_m se calcula así:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\epsilon)8\eta lQ}{\epsilon A \Delta P}} \quad (4)$$

Donde η es la viscosidad del agua (8.9 x 10⁻⁴ Pa s), l es el ancho de membrana en (m), ΔP es la presión de operación en (Pa), ϵ es la porosidad de la membrana en (%), Q es el volumen de permeado de agua en un tiempo determinado (m³ s⁻¹), A es el área efectiva de membrana (m²) [16][61][62].

Los flujos de agua J_0 a través de las MFHDC se calcularon usando la siguiente fórmula:

$$J_0 = \frac{V \text{ permeado (l)}}{A \text{ (m}^2\text{)} \times t \text{ (h)}} \quad (5)$$

Donde V es el volumen de permeado en litros, A es el área efectiva de la membrana en el módulo considerando la superficie externa de la misma, y t es el tiempo.

El rechazo de Na_2SO_4 , MgSO_4 y AM se calcularon con la siguiente formula

$$R \text{ (\%)} = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (6)$$

Donde C_p y C_f son la concentración de sal (o azul de metileno) de permeado y la de alimentación, respectivamente [17][46][19][63].

Para evaluar el antiensuciamiento de AM y ASB se emplearon las siguientes ecuaciones:

La relación de recuperación de flujo (Fr) se calcularon usando la siguiente ecuación:

$$Fr \text{ (\%)} = \left(\frac{J_2}{J_0}\right) \times 100 \quad (7)$$

El cálculo de la reducción de flujo por ensuciamiento total (Rt) ensuciamiento irreversible (Rir) y ensuciamiento reversible (Rr) se obtuvieron a partir de las siguientes ecuaciones:

$$Rt = \left(1 - \frac{J_1}{J_0}\right) \times 100 \quad (8)$$

$$Rir = \left(\frac{J_0 - J_2}{J_0}\right) \times 100 \quad (9)$$

$$Rr = \left(\frac{J_2 - J_1}{J_0}\right) \times 100 \quad (10)$$

Donde J_0 es el flujo de agua al inicio de la prueba en $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, J_1 es el valor de flujo para ASB y AM en $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ y J_2 es el flujo de agua pura después de la prueba de ASB y la limpieza del módulo en $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$

CAPITULO 3

RESULTADOS

3.1 Determinación de grupos carboxílicos por titulación de NTCPM

Se realizaron las pruebas por duplicado tanto al blanco con solo NaHCO_3 como a las muestras que contenían los NTCPM prístinos (NTCPM-P), los NTCPM tratados con ácidos al 0.8 M (NTCPM-0.8M), al 8.0M (NTCP-8.0M) y los tratados con ácidos concentrados (NTCPM-C). A través de los resultados de las pruebas no se pudo detectar grupos COOH en los NTCPM. Esto muy probablemente debido a que la sensibilidad del potenciómetro no es tan alta como para detectar la diferencia entre el blanco y las muestras oxidadas.

3.2 Análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) de NTCPM

La Tabla 3.1 enumera la concentración de carbono elemental y oxígeno antes y después de la modificación de los NTCPM cuantificada por EDX. Los resultados muestran que después de la funcionalización con ácidos al 0.8 M y 8.0 M existe una disminución en el porcentaje de oxígeno con respecto al NTCPM prístino, siendo esta disminución en el porcentaje de oxígeno más grande para el tratamiento con el ácido más débil a 0.8 M que para el tratamiento con ácido más fuerte al 8.0 M. El tratamiento con ácidos al 8.0 M tiene porcentajes muy similares respecto al NTCPM prístino siendo 6.9% y 6.4% para prístino y 8.0 M respectivamente. El tratamiento con ácidos concentrados por otro lado, si logra aumentar el porcentaje de oxígeno en los NTCPM alcanzando un 8.9% lo que confirma que con el tratamiento con ácidos concentrados habría un aumento en los grupos funcionales que contienen oxígeno (C-O, C-OH, C=O y COOH) respecto a los NTCPM prístinos. Lo que podría explicar estos resultados es que los tratamientos con ácidos al 0.8 M y a 8.0 M el tiempo de sonicación es el mismo, lo que implica que una cantidad similar de material grafítico con grupos que contienen oxígeno débilmente anclado a la estructura gráfica de los NTCPM se desprende de las paredes de los NTCPM durante el proceso. Sin embargo, durante este mismo proceso de sonicación en el cual se pierde

material grafítico, si el ácido es lo suficientemente fuerte, generará nuevos grupos funcionales con oxígeno en los sitios de imperfecciones gráficas que todavía estén anclados a los NTCPM. Por eso, bajo las mismas condiciones de tiempo de sonicación en los tratamientos al 0.8 M y 8.0 M, en el tratamiento con ácido más concentrado al 8.0 M se observa una menor disminución de grupos con oxígeno. Por otro lado, la combinación de factores que se da con el tratamiento con ácidos concentrados en el cual hay un menor tiempo de sonicación, pero la concentración del ácido y la temperatura son más altas, ayudó a que si bien pudiera existir pérdida de sitios grafíticos con grupos funcionales que contenían oxígeno existió una mayor creación y anclaje de nuevos sitios que contenían oxígeno. Este mismo caso de disminución del porcentaje de oxígeno debido a la sonicación se observa en el tratamiento de los NTCPM con PEI. Debido a que para este tratamiento no se usa un ácido, no existe una compensación de nuevos grupos con oxígeno que suplanten a los que se pierden durante la sonicación. Por otro lado, no fue posible medir el porcentaje de nitrógeno en los NTCPM tratados con PEI debido a que la cantidad de nitrógeno no fue suficientemente alta para ser detectado por esta técnica superficial la cual necesita alrededor de 5% como mínimo.

Tabla 3.1 Análisis elemental EDX de muestras NTCPM.

Muestra	% Oxígeno
NTCPM-P	6.9
NTCPM-0.8m	5.8
NTCPM-8.0m	6.4
NTCPM-C	8.9
NTCPM-C-PEI	7.2

3.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) de NTCPM

En la Tabla 3.2 se muestra los porcentajes atómicos de los elementos carbono C1s y oxígeno O1s en la superficie de las muestras de NTCPM después de los tratamientos con ácidos. Se puede observar que para todos los tratamientos existe evidencia de un aumento en el porcentaje de oxígeno atómico medido posiblemente por la incorporación de grupos que contienen oxígeno (C-O, C-OH, C=O y COOH).[64] Para los tratamientos

con ácidos al 0.8M y 8.0M molar los resultados fueron muy similares, siendo notablemente superior para las muestras tratadas con ácidos concentrados.

Tabla 3.2 Porcentaje atómico de carbono C1s y oxígeno O1s con tratamiento con ácidos.

Muestra	C1s % y (eV)	O1s % y (eV)
NTCPM-P	98.3 (297.6)	1.7 (542.1)
NTCPM-0.8m	96.6 (297.1)	3.4 (542.6)
NTCPM-8.0m	96.3 (297.1)	3.7 (544.6)
NTCPM-C	93.5 (298.1)	6.5 (541.1)

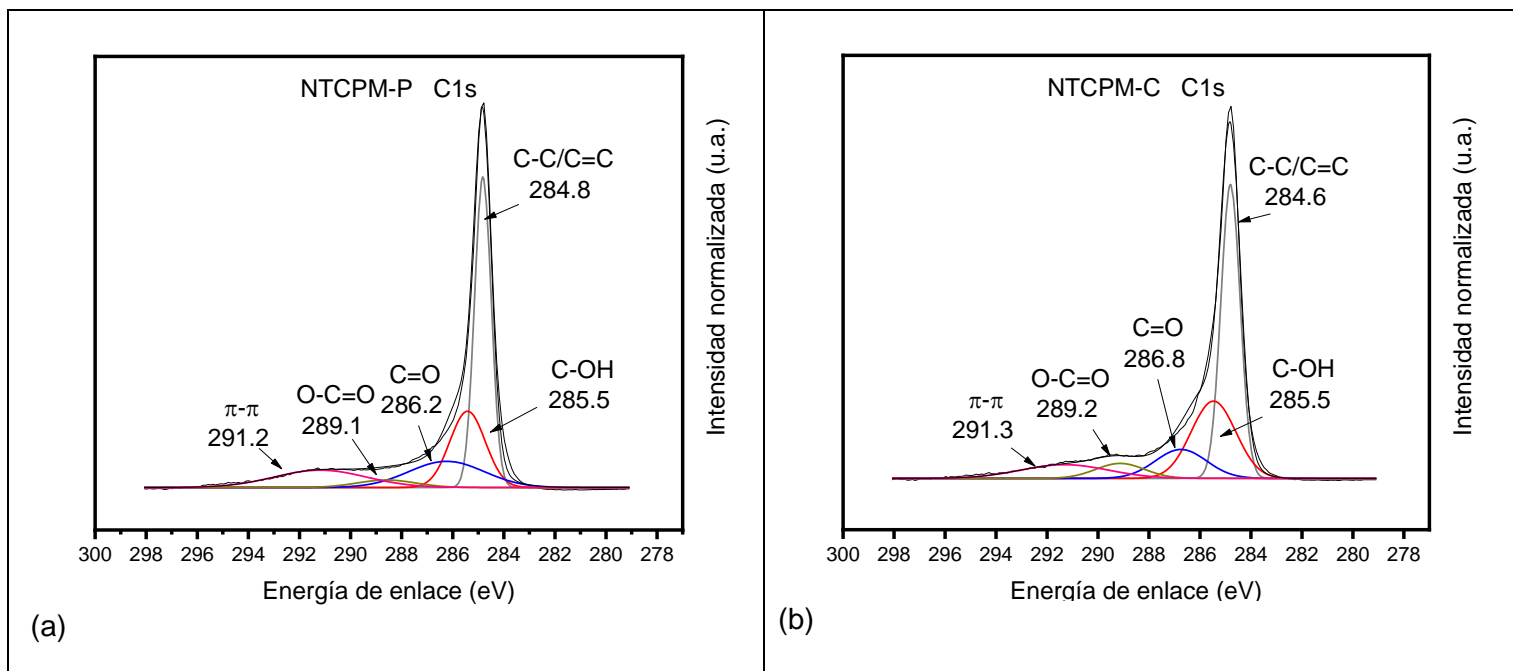
Los porcentajes atómicos de nitrógeno presentes en los nanotubos al ser tratados con PEI se muestran en la Tabla 3.3. Todos los tipos de nanotubos fueron tratados con PEI, y se denominaron de la siguiente manera: los Prístinos (NTCPM-P-PEI), los tratados con ácidos al 0.8 molar (NTCPM-0.8m-PEI), los tratados con ácidos al 8.0 molar (NTCPM-8.0m-PEI) y los tratados con ácidos concentrados (NTCPM-C-PEI). Como se puede observar no existe una diferencia en el porcentaje de nitrógeno presente según el tipo de tratamiento, siendo en todos los casos muy similares, excepto para el tratamiento al 8.0 molar con menor porcentaje lo cual no concuerda con la tendencia. Sin embargo, como el tratamiento con ácidos concentrados (NTCPM-C) presentó un mayor porcentaje de oxígeno por EDX y XPS se eligió este tratamiento para ser usado para las pruebas y posterior funcionalización con PEI (NTCPM-C-PEI).

Tabla 3.3 Porcentaje atómico de carbono C1s, oxígeno O1s y nitrógeno N1s en los NTCPM después del tratamiento con PEI.

Muestra	C1s % y (eV)	O1s % y (eV)	N1s % y (eV)
NTCPM-P	92.8 (296.6)	5.8 (541.6)	1.5 (400.7)
NTCPM-0.8m	92.8 (296.6)	5.8 (541.1)	1.4 (400.8)
NTCPM-8.0m	90.4 (294.1)	8.8 (540.6)	0.9 (400.4)
NTCPM-C	89.0 (296.1)	9.6 (538.1)	1.5 (400.8)

En las Figuras 3.1 (a) y 3.1 (b) al comparar los diagramas de deconvolución de C1s de los nanotubos prístinos (NTCPM-P) y con tratamiento con ácidos concentrados (NTCPM-C), el área alrededor de 289.2 eV [36] correspondiente al grupo (O-C=O) muestra un

aumento, que se atribuye a la presencia de grupos (COOH) creados en la superficie de los NTCPM. Después en las Figuras 3.1 (b), 3.1 (c) en los diagramas de deconvolución de C1s de NTCPM-C y NTCPM-C-PEI cuando se hace la modificación con PEI, se observa un ensanchamiento del pico C1s, debido a los nuevos picos de (C-N) a 286.3 eV y (N-C=O) a 287.9 eV correspondiente al enlace amida generado por la reacción de las aminas secundarias del PEI y algunos de los grupos carboxílicos (COOH) de los NTCPM-C [36,37,38]. Evidencia de los enlaces (N-C=O) y (N-C) también son visibles en la Figura 3.1 (e) de la deconvolución del pico N1s a 401.2 eV y 400.1 eV [36].



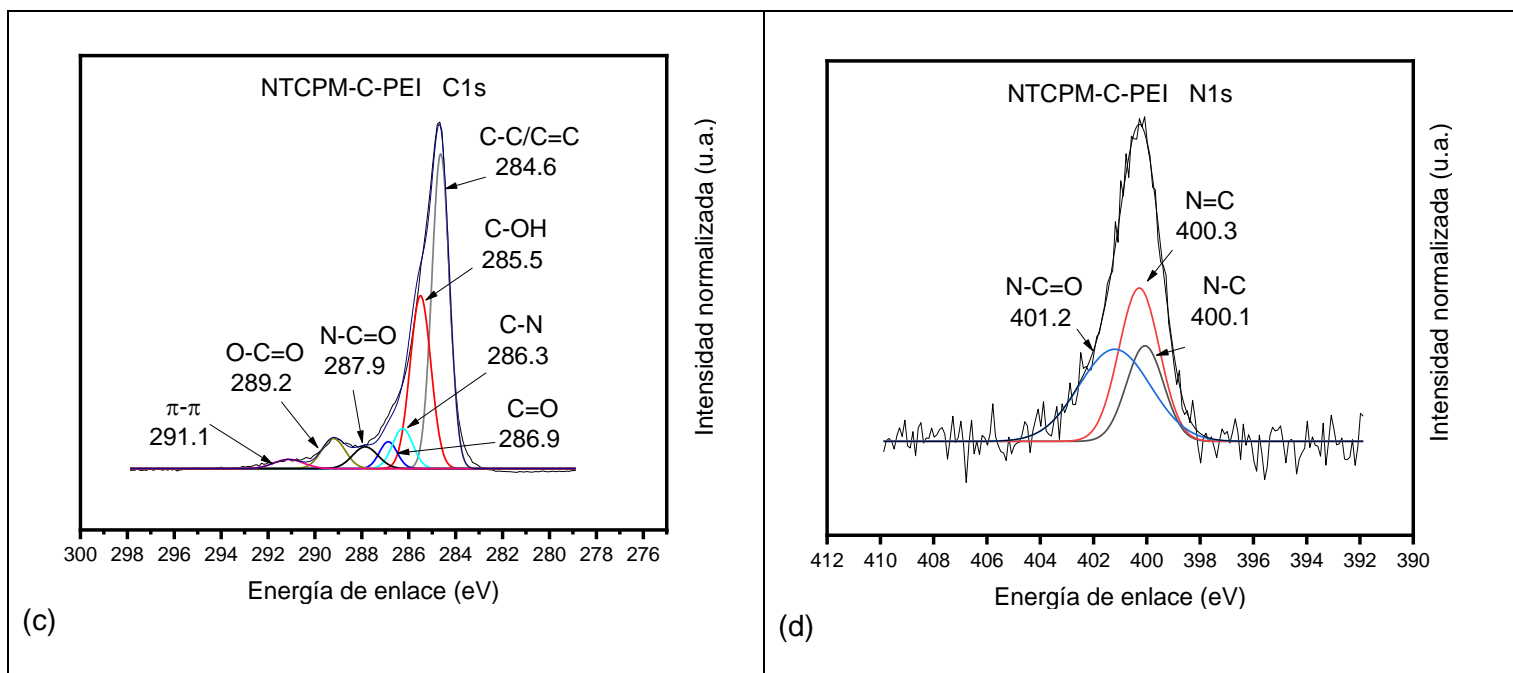


Figure 3.1 Deconvolución del pico C1s de NTCPM-P (a). Deconvolución del pico C1s de NTCPM-C (b). Deconvolución del pico C1s de NTCPM-C-PEI (c). Deconvolución del pico N1s de NTCPM-C-PEI (d).

3.4 Prueba dispersión en solventes de NTCPM

Para evaluar la capacidad de dispersión y la hidrofiliidad de los NTCPM, se realizaron pruebas de tiempo de sedimentación en NMP, DMF, DMSO y agua. La dispersión de los tres tipos de NTCPM (NTCPM-P, NTCPM-C y NTCPM-C-PEI) en agua se mostraron estables sin cambios durante semanas, lo que confirmó el comportamiento hidrofílico de los tres tipos de NTCPM. Las dispersiones en los solventes NMP, DMF, DMSO de los NTCPM-P y NTCPM-C fueron estables durante días, al contrario de los NTCPM-C-PEI, que precipitaban en ≈ 1 hora en los tres tipos de solventes NMP, DMF y DMSO. Los NTCPM-C-PEI en NMP, DMF, DMSO tienen una repulsión más débil que en el agua, lo que los hace incapaces de superar las fuerzas de Van der Waals, por lo que para evitar la precipitación se necesita una agitación continua. Debido al comportamiento de sedimentación tan similar de los NTCPM en los tres solventes se eligió hacer las membranas con NMP pues es el solvente con el que se tenía más experiencia en la

preparación de MFH. A continuación, en la Figura 3.2 se muestra las diferencias en dispersión de los NTCPM en agua y NMP.

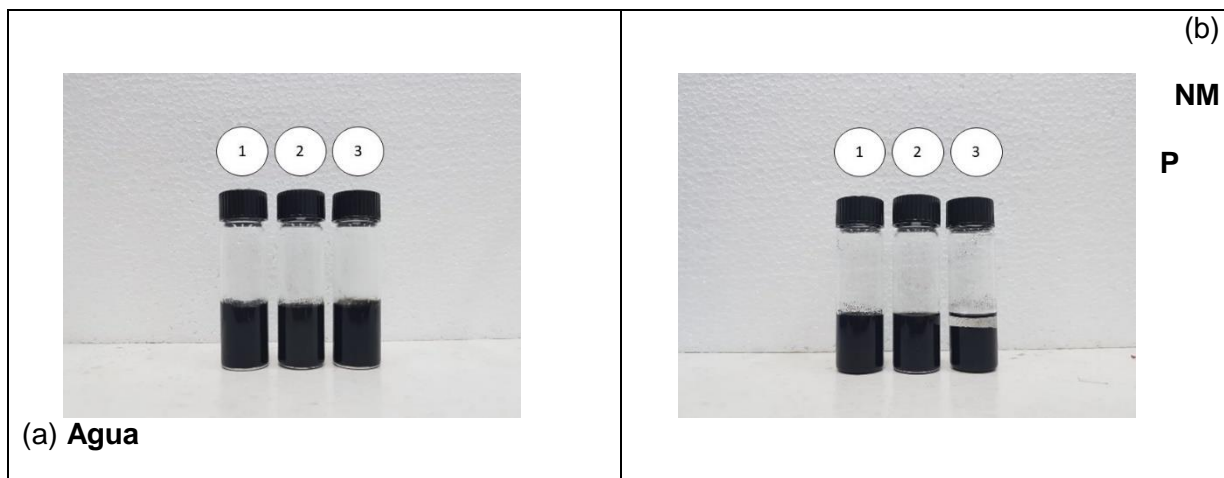


Figura 3.2 Estabilidad de dispersión de las muestras de NTCPM en agua (a) y en NMP (b). Los números 1, 2 y 3 corresponden a NTCPM-P, NTCPM-C y NTCPM-C-PEI, respectivamente.

3.5 Potencial Zeta de NTCPM

Los resultados de potencial zeta de las muestras NTCPM-P, NTCPM-C, NTCPM-C-PEI se presentan en la Tabla 3.4. A partir de la media de 5 pruebas se observa un cambio en los valores de potencial zeta de los NTCPM funcionalizados respecto a los prístinos. Como era de esperar, se observa un valor más negativo cuando los NTCPM se someten al proceso de oxidación. Este resultado puede sugerir la presencia de más grupos carboxílicos en los NTCPM-C, los cuales pueden desprotonarse a pH 7, dándoles una carga más negativa. Por otro lado, los valores más positivos de los NTCPM-C-PEI con respecto a los NTCPM-P y los NTCPM-C puede sugerir que, en cierta medida, el grupo PEI se ha adherido con éxito a algunos de los grupos carboxílicos disponibles de los NTCPM-C. En este caso la carga más positiva de los NTCPM-C-PEI se pudiera deber a la protonación a pH 7 de las aminas secundarias disponibles del PEI.

Tabla 3.4 Potencial zeta de NTCPM

Muestra	Con. NTCPM	Potencial Zeta (mV)
NTCPM-P	0.2 % wt.	-33.9
NTCPM-C	0.2 % wt.	-38.0
NTCPM-C-PEI	0.2 % wt.	-17.1

3.6 Resultados de Raman de NTCPM

Los espectros de Raman de las muestras de NTCPM se muestran en la Figura 3.3. Cada uno de los espectros muestran tres bandas características, la banda D en $\sim 1332\text{ cm}^{-1}$, la banda G en $\sim 1584\text{ cm}^{-1}$ y la D' a $\sim 1615\text{ cm}^{-1}$. La banda D se origina por cualquier tipo de desorden que rompa la simetría cristalina de la estructura gráfica. La banda G proviene del modo de estiramiento tangencial de los enlaces C=C en las láminas de grafeno, y el hombro a frecuencias más altas de la banda G es la banda D', que también es inducida por el desorden y los defectos que surgen de una característica de doble resonancia de la banda D [65]. De la deconvolución de los tres picos se obtuvo la intensidad de las bandas D y G. Las relaciones de intensidad ID/IG obtenidas de las bandas D y G pueden sugerir que, aunque existen nuevas imperfecciones creadas en la estructura gráfica de los NTCPM después de la funcionalización debido a los nuevos grupos funcionales creados en la estructura NTCPM, la eliminación de nanopartículas gráficas adheridas débilmente a las paredes de los NTCPM compensa la cuantificación de dichos defectos. Por lo tanto no hay cambio apreciable en los espectros de Raman de los NTCPM con o sin funcionalización [66].

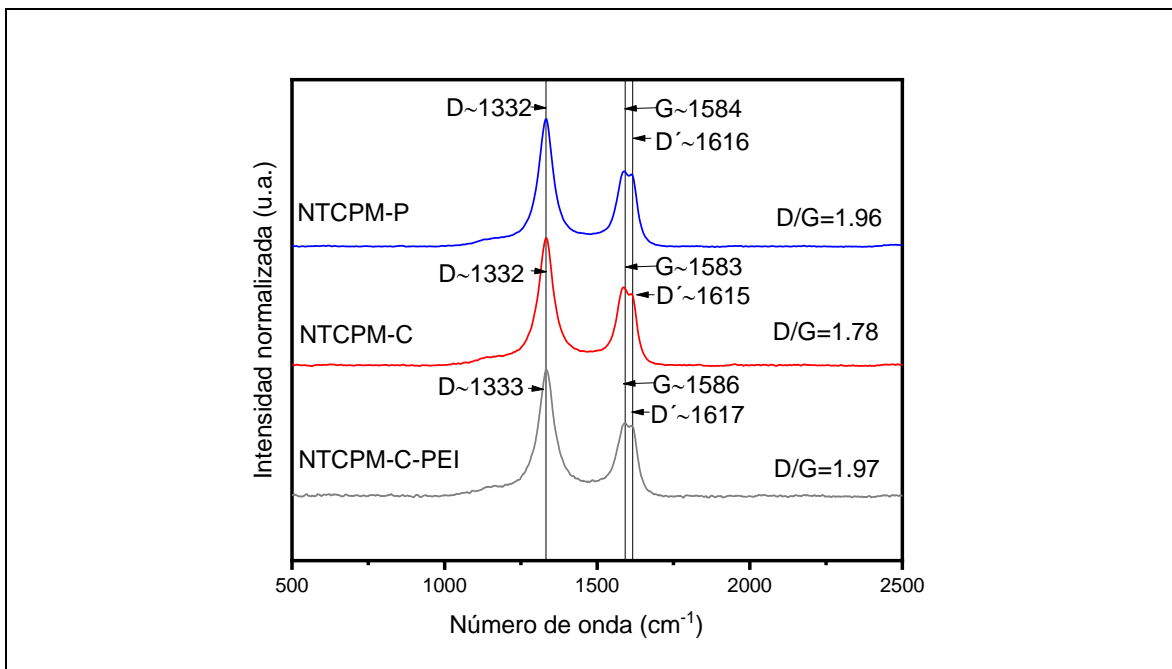


Figura 3.3 Espectros Raman de NTCPM-P, NTCPM-C y NTCPM-C-PEI.

3.7 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de NTCPM

A continuación, en la Figura 3.4 se muestran el análisis por FTIR de los nanotubos prístino, oxidados y antes y después del tratamiento con PEI para cada tipo de NTCPM.

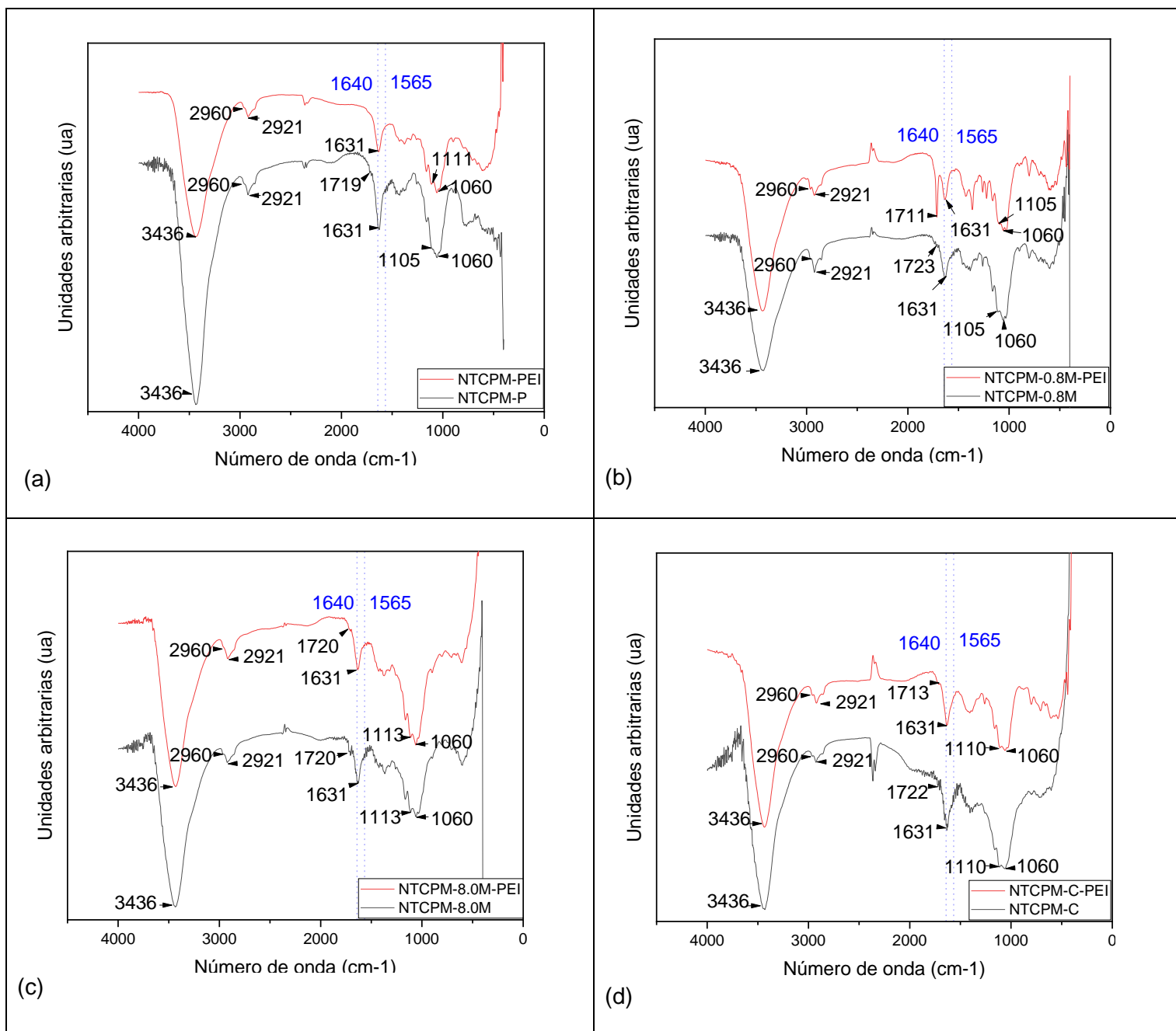


Figura 3.4 FTIR de NTCPM-P y NTCPM-P-PEI (a), NTCPM-0.8M y NTCPM-0.8M-PEI (b), NTCPM-8.0M y NTCPM-8.0M-PEI (c), NTCPM-C y NTCPM-C-PEI (d).

En las gráficas de la Figura 3.4 se muestran todos los tipos NTCPM con o sin tratamiento con ácidos antes y después de la modificación con PEI. En todas la graficas a), b), c) y d) se pueden observar a 3436 cm^{-1} los picos característicos del estiramiento de -OH , a 2960

y 2921 los asignados a estiramientos asimétricos y simétricos de CH_2 , a 1631 los de estiramiento conjugado de $\text{C}=\text{C}$, alrededor de 1711 y 1727 los picos asignados al estiramiento por vibración de $\text{C}=\text{O}$ de grupos carboxílicos COOH , alrededor de 1097 los picos asignados al estiramiento de $\text{C}-\text{O}$ de alcoholes y en 1060 los picos asignados al estiramiento de $-\text{OH}$. En primera instancia al analizar todos los tipos de NTCPM antes de la modificación con PEI, desde el prístino a los modificados con ácidos, vemos que el pico característico de los grupos carboxílicos se muestra con un poco de mayor intensidad para las muestras tratadas con ácidos en comparación con el prístino. Sin embargo, no se observa una diferencia significativa en la intensidad del pico de COOH entre los NTCPM tratados con ácidos. Al analizar todos los tipos NTCPM después del tratamiento con PEI se esperaba que desapareciera el pico correspondiente a los grupos carboxílicos y que aparecieran los picos de amidas en 1640 cm^{-1} y de aminos alrededor 1565 cm^{-1} de $\text{N}-\text{H}$ del PEI. Sin embargo, el pico referente a los carboxílicos sigue apareciendo para todos los NTCPM después de la funcionalización con PEI excepto en el prístino. Para el caso del pico a 1565 cm^{-1} referente a las aminos, pareciera estar más visibles en todos los NTCPM antes del tratamiento con PEI. Para el caso del pico de amidas a 1640 cm^{-1} no se ve visible para ningún tipo de NTCPM después de la funcionalización con PEI posiblemente debido a un solapamiento que hace la banda tan bien marcada a los 1631 y la poca concentración de PEI que pudo haber reaccionado con los carboxílicos en las muestras.

3.8 Pruebas de Punto de nube de soluciones poliméricas.

Se hicieron pruebas de punto de nube de las soluciones poliméricas de extrusión para determinar si existían diferencias en la separación de fases de las soluciones poliméricas con y sin nanotubos. Sin embargo, las soluciones presentaron una coloración oscura debido a los NTCPM, lo que impidió que se pudieran determinar los puntos de nube.

3.9 Estudios preliminares para obtener los parámetros de preparación de MFHDC de NF

Se prepararon MFHDC con dos enfoques diferentes, unas con capa selectiva externa y otras con capa selectiva interna. Para elaborar las MFHDC se construyó un spinneret de

tres orificios (ver Figura 3.5) el cual se modificó tres veces. Las medidas de los 3 prototipos de spinneret se muestran en la Tabla 3.5.



Figura 3.5. Diseño del spinneret utilizado en pruebas piloto.

Tabla 3.5 Áreas correspondientes a los anillos interior y exterior de los prototipos de spinneret probados.

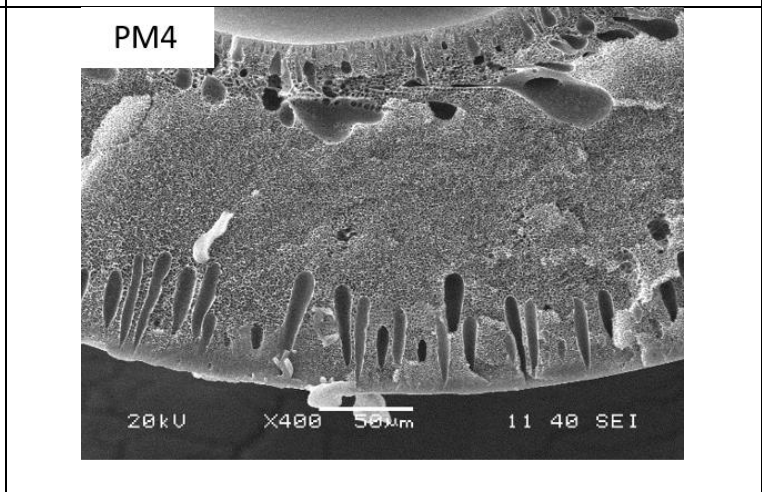
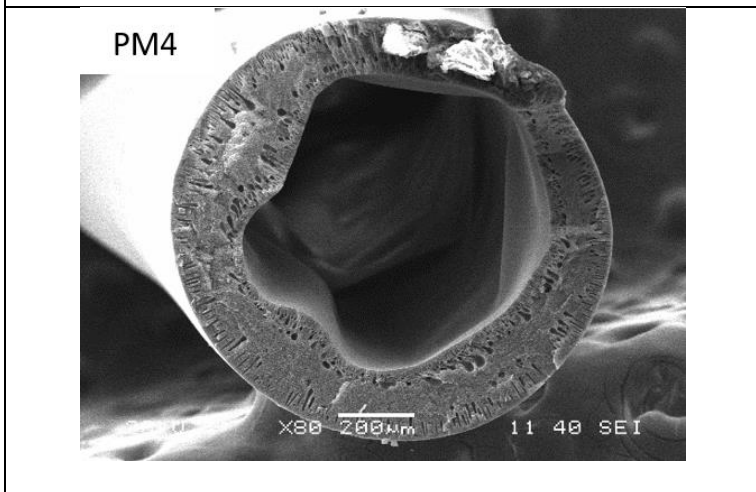
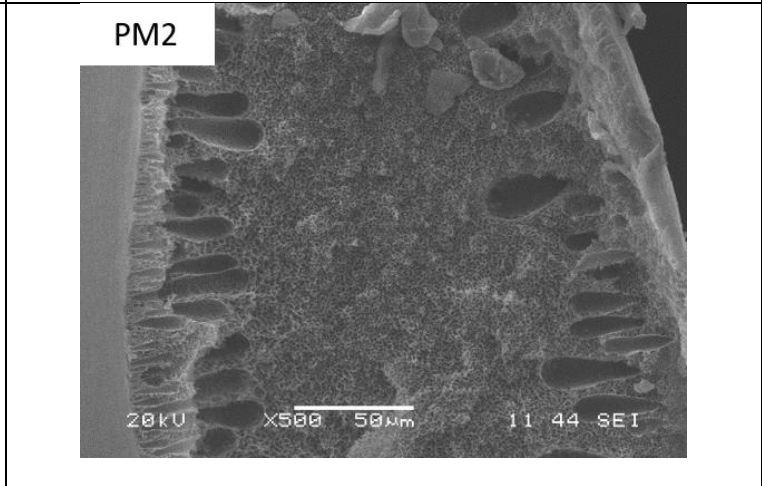
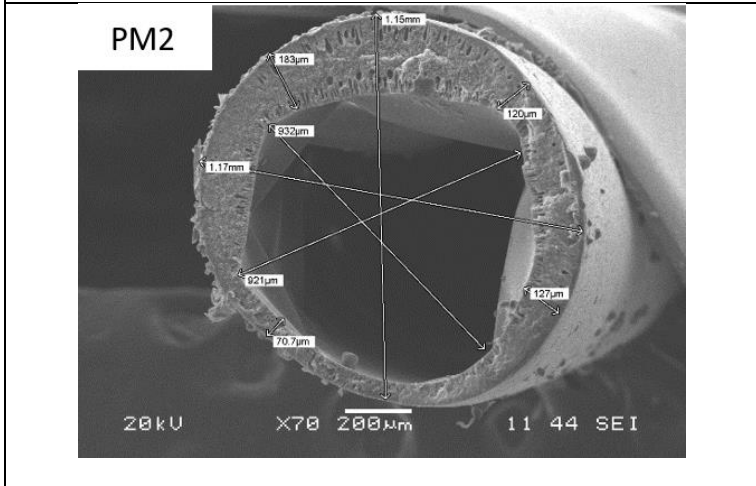
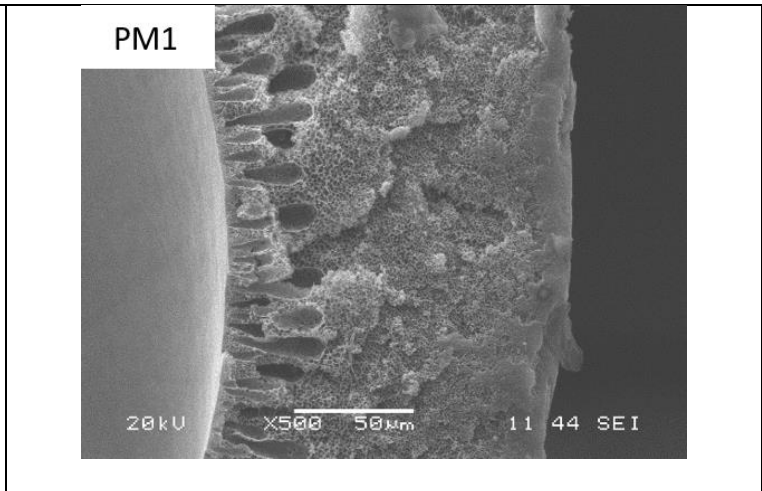
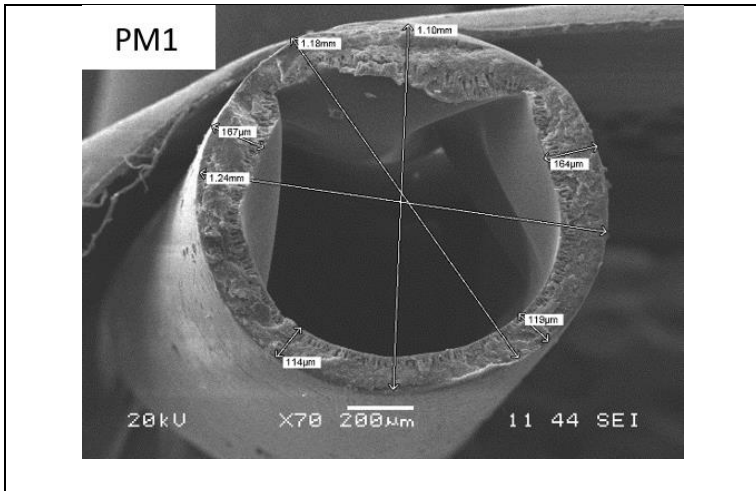
sp1	área mm ²	sp2	área mm ²	sp3	área mm ²
externo	3.40	externo	1.56	Externo	2.69
interno	0.75	interno	1.63	Interno	1.63

En la Tabla 3.6 se muestran las condiciones de preparación de las MFHDC piloto con capa selectiva externa y en la Figura 3.6 las imágenes de dichas membranas

Tabla 3.6. Condiciones de preparación y resultados de permeabilidad de agua pura (PAP) y radio medio de poro de membranas con capa selectiva externa (en amarillo condiciones elegidas para pruebas).

Spinneret	Membrana	Parámetros capa externa		Parámetros capa interna		Relación vel. externa vs interna	espacio de aire (cm)	Líquido perforante	% NTC capa externa	% NTC capa interna	PAP (L/m ² *hr*bar)	radio medio (nm)
		% Polímero	vel. (m/min)	% Polímero	vel. (m/min)							
sp 1	Mp1	27 PFS	0.6	20 PFS	2	0.30	17.5	50% / 50% H ₂ O, NMP	na	na	na	na
sp 1	Mp2	25	0.6	22	2	0.30	17.5	50% / 50% H ₂ O, NMP	na	na	na	na
sp 2	Mp3	27 PFS	0.23 0.74 1.22	20 PFS	1.23 1.23 1.23	0.19 0.60 0.99	15	50% / 50% H ₂ O, NMP	na	na	na	na
sp 2	Mp4	25 PFS	0.23 0.74 1.22	20 PFS	1.23 1.23 1.23	0.19 0.60 0.99	15	50% / 50% H ₂ O, NMP	na	na	na	na
sp2	Mp5	25 PFS	0.23	16 PFS /	1.85	0.12	3	50% /	0.1	na	na	na

			0.23	10 PEG	1.23	0.19		50% H ₂ O, NMP				
sp3	Mp6	25 PFS	0.13 0.13 0.13 0.13	16 PFS / 10 PEG	1.85 1.54 1.23 1.02 0.89	0.07 0.08 0.11 0.13 0.15	3	50% / 50% H ₂ O, NMP	0.1	na	na	na
sp3	Mp7	25 PFS	0.45 0.71 0.84 0.84	16 PFS / 10 PEG	1.02 1.02 1.02 1.54	0.44 0.70 0.82 0.55	3	50%/ 50% H ₂ O, NMP	0.1	na	na	na
sp3	Mp8	21.5 PFS	0.32 0.32 0.32 0.32	16 PFS / 10 PEG	0.82 1.02 1.54 1.85	0.39 0.31 0.21 0.17	3	50% 50% H ₂ O, NMP	0.1	na	na	na
sp3	Mp13	24 PFS	0.124	19 PFS / 9 PEG	0.86	0.14	3	100% H ₂ O	0.1	na	0.73-10bar	3.76



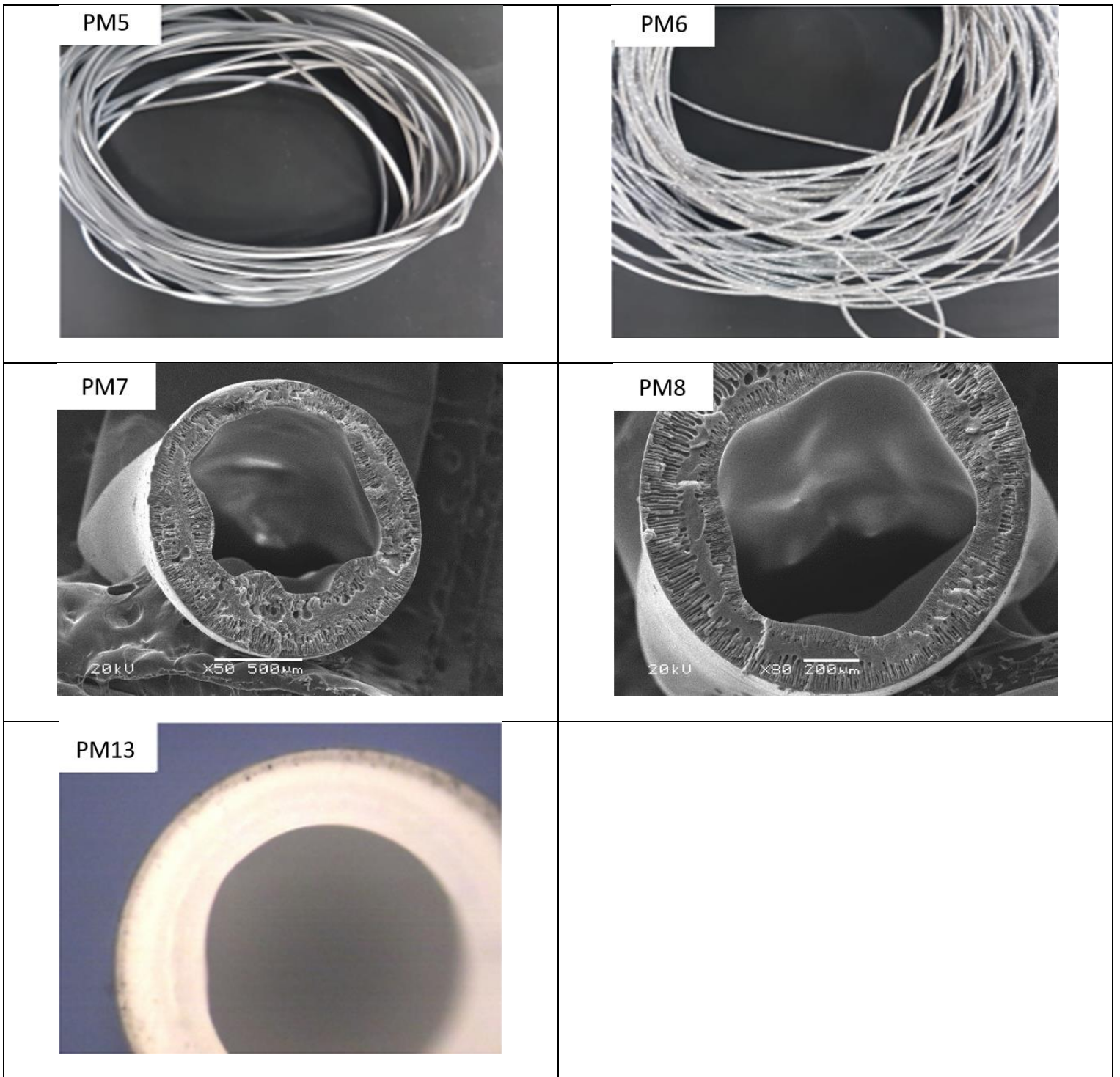


Figura 3.6. Imágenes de sección transversal por MEB de MFHDC PM1 a PM8. Imágenes fotográficas de MFHDC PM5 y PM6. Imagen por microscopio óptico de sección transversal de MFHDC M13.

En la prueba de preparación de MFHDC PM3 fue imposible obtener membranas de forma continua debido a la sobrepresión del sistema por alta concentración polimérica externa, lo que provocaba el paro de la bomba inyectora.

Las membranas con las condiciones PM4 fue posible obtenerlas solo que como se puede observar en la Figura 3.6 con una circunferencia irregular interna, lo que se atribuye a que la capa externa al ser demasiado gruesa (observar M4b) y de inversión de fase más rápida hizo que la capa interna se deformara. Esta deformación interna provocó que no soportara la presión externa y colapsarán las membranas.

En el lote correspondiente a las MFHDC PM5 se empezó a utilizar polietilenglicol como agente formador de poros en la parte interna con la intención de hacer a la capa de soporte más porosa y obtener una estructura más asimétrica. También para hacer más delgada la capa externa se aumentó la velocidad de extrusión de polímero interna y se mantuvo la velocidad externa. Con esta misma intención se disminuyó la distancia entre la salida del spinneret y el baño de no solvente. Aunado a esto, se empezó a utilizar NTCPM oxidado al 8 molar, para observar la continuidad de la capa externa. Al hacer la preparación de las membranas, se observó que estas, sólo tenían NTCPM por un lado, por problemas con el centrado del spinneret a causa de errores en el diseño del mismo, por lo que se mandó a rehacer la pieza del spinneret con un orificio exterior más grande. En cuanto a la prueba de permeación de agua, esta se realizó solo para determinar la permeación de la capa blanca visible (sin NTCPM) que representaba a la capa interna lo cual ayudó a determinar que con 16%PFS y 10%PEG se lograba una capa interna muy permeable pues permeaba a solo 3 bares sin colapsar. Después se descubriría que el tipo de líquido perforante con relación 1:1 agua NMP resultaba en una deformación de la circunferencia del anulo interior.

Con el spinneret versión 3 (sp3) se hizo la primera prueba en la MFHDC PM6 y de un mismo lote se modificaron las condiciones de velocidad, manteniendo la velocidad externa y aumentando la interna. Con este lote sólo se obtuvieron membranas con puntos blancos moteadas debido a la viscosidad de la solución polimérica.

En el lote de la PM7 se mantuvo la velocidad interna y se varió la externa hasta observar un flujo sin motas en la membrana. Se probó la membrana con la capa externa más delgada que corresponde a la relación 0.55 que a su vez debía tener la capa interna más gruesa y resistente. Sin embargo, estas colapsaban sin lograr permear. Estas membranas con NTCPM fueron las primeras en obtenerse sin defectos aparentes en la parte externa pues se observaba muy homogéneo el color gris externo. Solo que como se comentó anteriormente, la preparación de las membranas con un líquido perforante de inversión de fase lenta con una relación 1:1 agua/ NMP ocasionaba la irregularidad de anulo interior. Esto hasta después fue descubierto por imágenes SEM por lo que la siguiente membrana PM8 también salió con este defecto del anulo interior deformado.

En el lote de preparación de la PM8 se cambió la concentración externa para verificar si una concentración más baja permitía obtener membranas sin moteado con relaciones más bajas de velocidad externa vs interna para poder obtener capas externas más delgadas. También se intentó determinar si el fenómeno del moteado tendría que ver con la viscosidad, lo cual se pudo comprobar pues para todas las relaciones no hubo moteado evidente. Solo en una membrana, la de relación más baja, se observaron pequeños puntos blancos. Por lo que para la prueba PAP se eligió la de relación 0.21 sin nada de motas con la capa interna más gruesa. Sin embargo, no se obtuvieron resultados satisfactorios pues como se mencionó anteriormente la relación 1:1 agua/nmp deformaba la geometría interna.

En este punto sin los resultados aun del SEM, se empezó a investigar el preparar MFHDC con capa selectiva interna como una opción alternativa al proyecto por lo que se realizaron las membranas PM9 a PM12 las cuales están descritas sus características más abajo en esta misma sección.

En las MFHDC PM13 se probó con un reacomodo de las bombas de inyección para poder meter más presión en la capa interna y poder así aumentar la concentración polimérica para dar una mayor fortaleza en la capa de soporte. Además, se cambió el líquido perforante a agua pura, para poder lograr una inversión de fase más rápida y evitar la circunferencia irregular interna. Las membranas que se obtuvieron salieron con una buena circunferencia interna por lo que fueron las primeras en soportar la presión externa para

pruebas de PAP. Además, como se puede observar en las imágenes de microscopio óptico la capa externa con NTCPM esta delgada con un ancho promedio aproximado de 0.50 μm . También por medio del análisis de tamaño de radio medio de poro ($< 10 \text{ nm}$) se pudo confirmar que las membranas pudieran considerarse de NF.

Respecto a la morfología se puede mencionar que en todas las membranas se obtuvieron con estructura asimétrica, con una capa externa más densa con morfología tipo de dedos. La estructura asimétrica de la membrana se acentúa, no solo por el hecho de utilizar una concentración polimérica inferior en la parte interna, sino por también utilizar el formador de poros PEG, lo que ayuda a obtener capas que ofrecen menos resistencia al paso del líquido con morfología más porosa de tipo esponjosa. La variable optimas elegidas para la preparación de MFHDC con capa selectiva externa se mencionan más adelante en el texto en la sección 3.9.

Como se mencionó antes, también se decidió explorar con membranas con capa selectiva interna cuyas condiciones de preparación se mencionan en la Tabla 3.7 y se pueden observar en la Figura 3.7

Tabla 3.7 Condiciones de preparación y resultados PAP y radio medio de poro de membranas con capa selectiva interna (en amarillo condiciones elegidas para pruebas.)

Spinneret	Membrana	Parámetros capa externa		Parámetros capa interna		Relación vel. externa vs interna	espacio de aire	Líquido perforante	% NTC capa externa	% NTC capa interna	PAP (L/m ² *hr*bar)	radio medio (nm)
		% Polímero	vel. (m/min)	% Polímero	vel. (m/min)							
sp3	M9	17 PFS / 9 PEG	0.62	21.5 PFS	0.86	0.72	10	50% / 50% H ₂ O, NMP	na	0.1	0.3-7bar	5.26
			0.49		1.03	0.48						
			0.56		1.03	0.54						
			0.62		1.03	0.6						
			0.68		1.03	0.66						
sp3	M10	17 PFS / 9 PEG	0.62	21 PFS / 2PEG	0.86	0.72	10	50% / 50% H ₂ O, NMP	na	0.5	0.45	5.71
			0.74		0.86	0.86						
sp3	M11	17 PFS / 9 PEG	0.62	20 PFS / 5PEG	0.86	0.72	10	50% / 50% H ₂ O, NMP	na	na	0.79	7.33
sp3	M12	17 PFS / 9 PEG	0.62	21/1PEG	0.86	0.72	10	50% / 50% H ₂ O, NMP	na	na	0.4	5.3

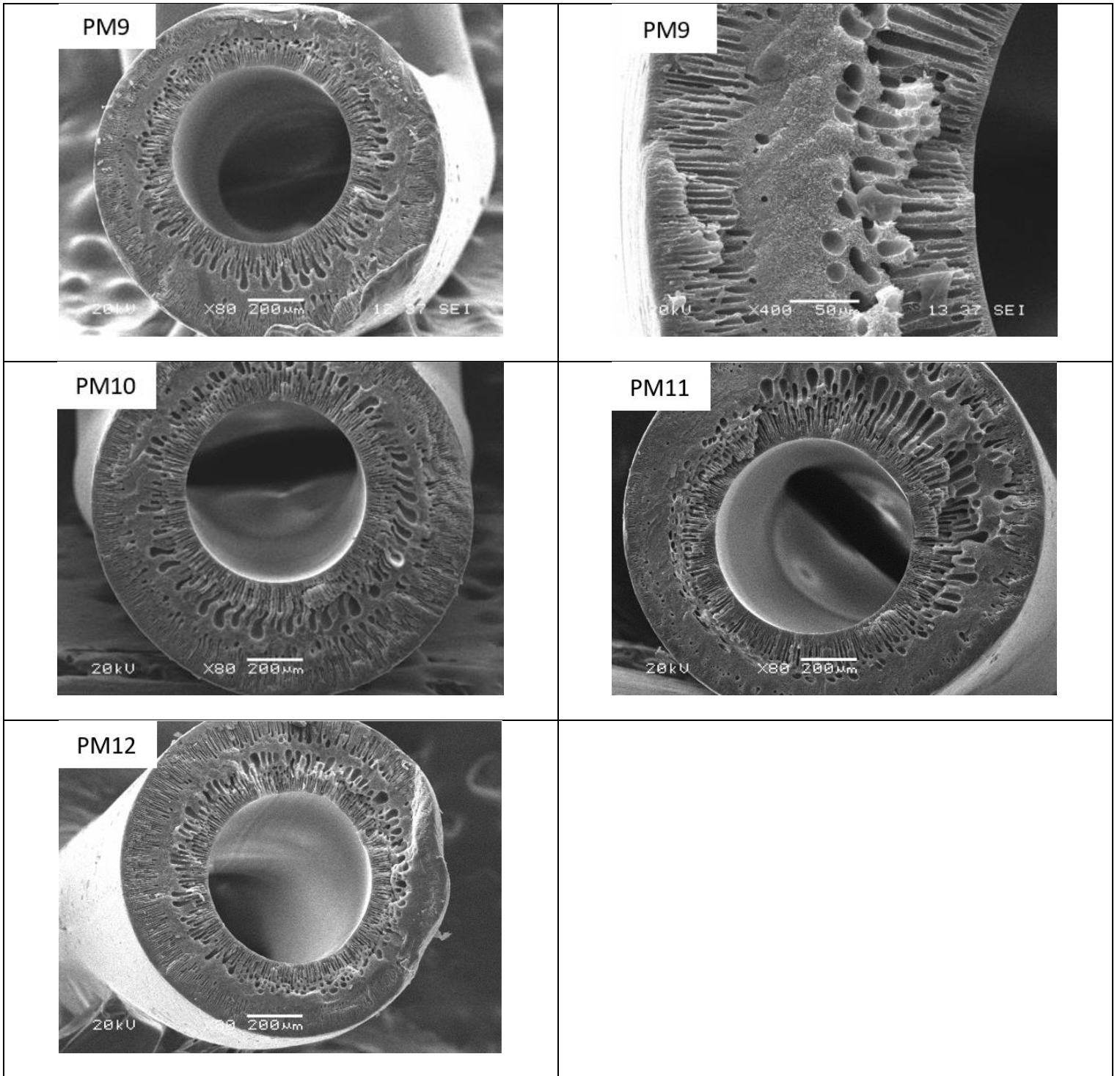


Figura 3.7. Imágenes transversales por MEB de membranas PM9 a PM12. Imagen fotográfica de sección interna de membrana M9.

En los lotes de preparación de membranas con capa selectiva interna se fue variando la concentración de PFS, PEG para ver como estos cambios modificaban la permeación de la membrana. La adición de NTCPM en las primeras membranas principalmente obedeció a la intención de poder verificar de manera visual, si las membranas salían homogéneas sin dos tonalidades externas, evidencia de un buen centrado de la pieza de spinneret. Además, también se verificó que no existieran motas en la parte interna (M9c).

Como se puede observar en los resultados de PAP y tamaño de radio de poro medio a mayor concentración de PFS y menor PEG se obtiene un menor tamaño de poro y menor permeación siguiendo la tendencia contraria a menor concentración PFS y mayor PEG. Esto debido a que se obtienen estructuras más cerradas de poro a mayor concentración polimérica. Considerando los tamaños de poro calculados por la fórmula de Guerout Elford Ferry se puede ver que las membranas pueden considerarse de NF sueltas, alrededor de los 10 nm.

Con respecto a la morfología, se observa una buena circunferencia tanto interna como externa, así como también una morfología asimétrica con capa interna más densa y capa externa más porosa de morfología esponjosa para todas las membranas con macro huecos de tipo dedos.

3.10 Parámetros finales elegidos para la preparación de MFHDC para NF con NTCPM

A continuación, se muestra en la Tabla 3.8 las condiciones finales elegidas para preparar las MFHDC para NF.

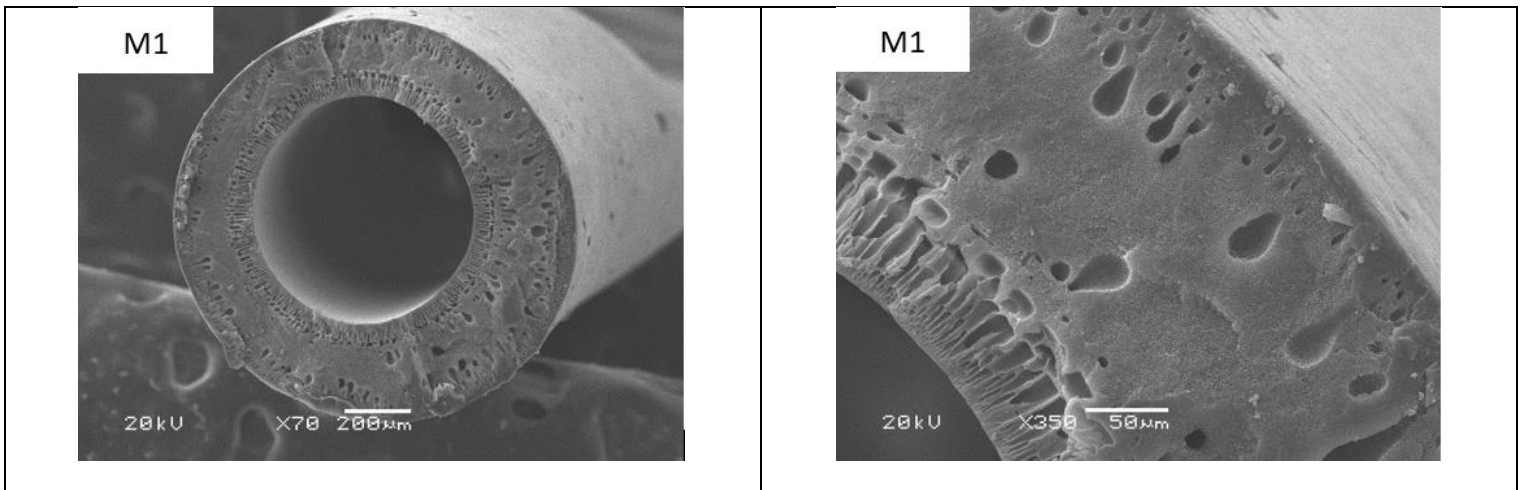
Tabla 3.8 Parámetros finales de preparación de MFHDC para el estudio con NTCPM

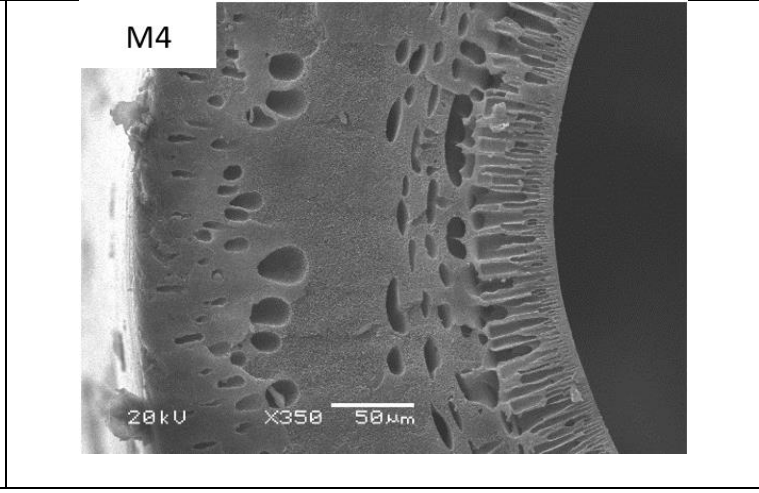
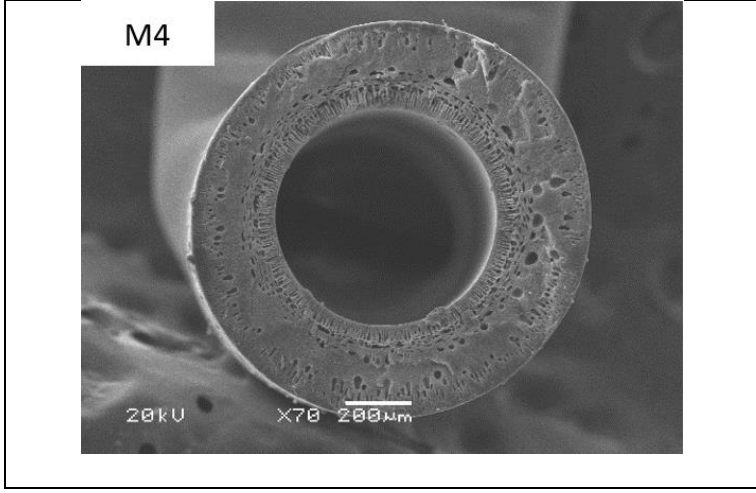
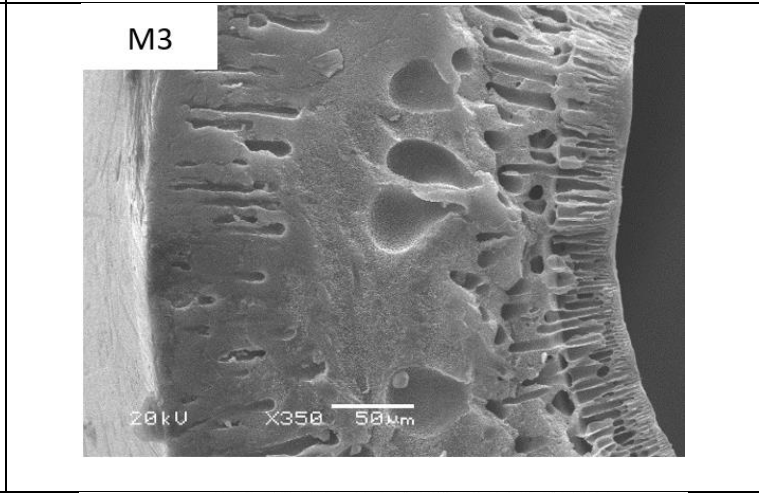
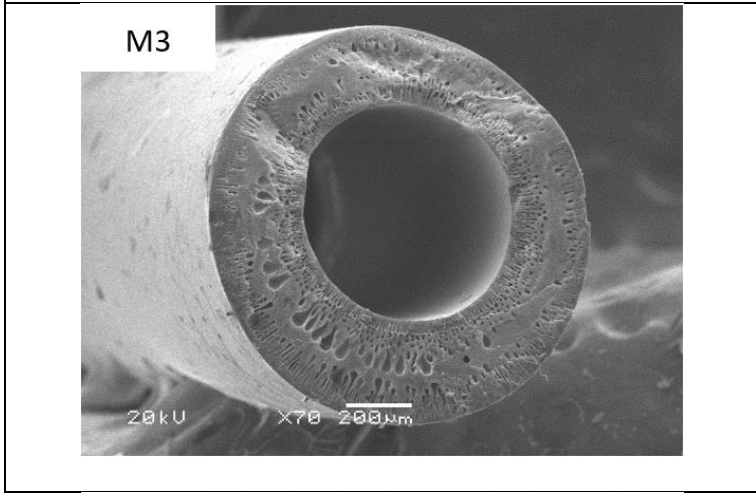
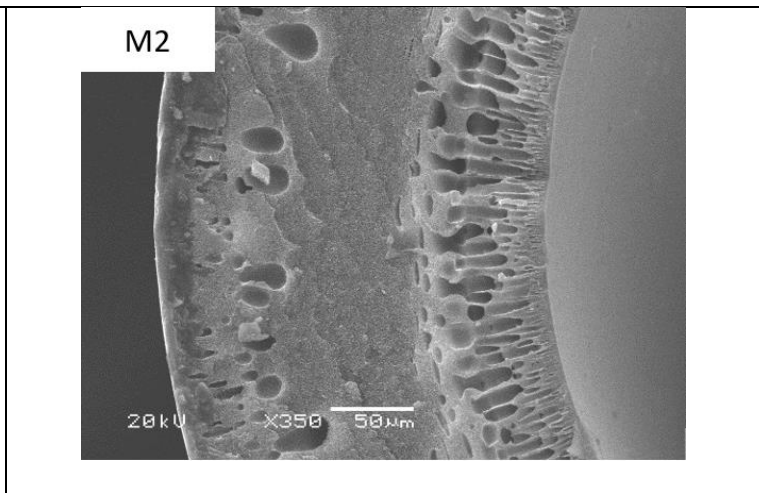
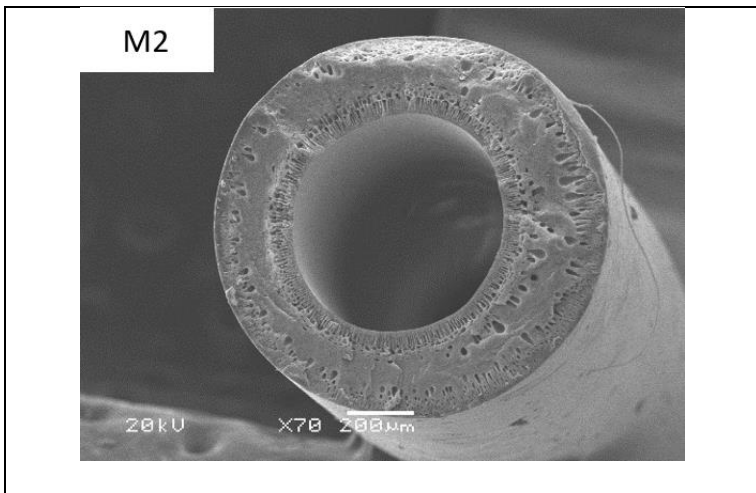
Spinneret	Membrana	Parámetros capa externa		Parámetros capa interna		Relación vel. externa vs interna	espacio de aire (cm)	Líquido perforante	% NTC capa externa	% NTC capa interna
		% Polímero	vel. (m/min)	% Polímero	vel. (m/min)					
sp3	M1	22 PFS	0.12	19 PFS / 9 PEG	0.83	0.14	3.5	100% H2O	0.04	na
sp3	M2	22 PFS	0.12	19 PFS / 9 PEG	0.83	0.14	3.5	100% H2O	0.02	na
sp3	M3	22 PFS	0.12	19 PFS / 9 PEG	0.83	0.14	3.5	100% H2O	na	na
sp3	M4	22 PFS	0.12	19 PFS / 9 PEG	0.83	0.14	3.5	100% H2O	0.04	na

sp3	M5	22 PFS	0.12	19 PFS / 9 PEG	0.83	0.14	3.5	100% H2O	0.02	na

3.11 Análisis de MFHDC por Microscopio electrónico de barrido (MEB)

La Figura 3.8 muestra la morfología de las MFHDC por MEB preparadas con los parámetros finales elegidos para el proyecto. Como era de esperar, el uso del mismo polímero con diferentes concentraciones para ambas capas ayudó a obtener MFHDC de morfología asimétricas sin delaminación. Gracias a una menor concentración de PFS y la adición del aditivo formador de poros PEG en la capa interna, se obtuvo una estructura esponjosa porosa menos densa, con una región interna con pequeñas estructuras tipo macrohuecos en la parte interna de las paredes las cuales también se observan hacia la capa exterior de las membranas. La región de la capa externa donde se encuentra la capa selectiva es más densa debido a la mayor concentración de polímero de la solución polimérica. Diferencias en la morfología de las membranas en la capa externa debido a la adición de los nanocompuestos no son visualmente evidentes en las micrografías. Los diámetros de las MFHDC obtenidas fueron 0.65 ± 0.03 mm y 1.2 ± 0.07 mm para el diámetro interior y el diámetro exterior MFHDC respectivamente, los cuales corresponden efectivamente a tamaños de membranas de fibra hueca.





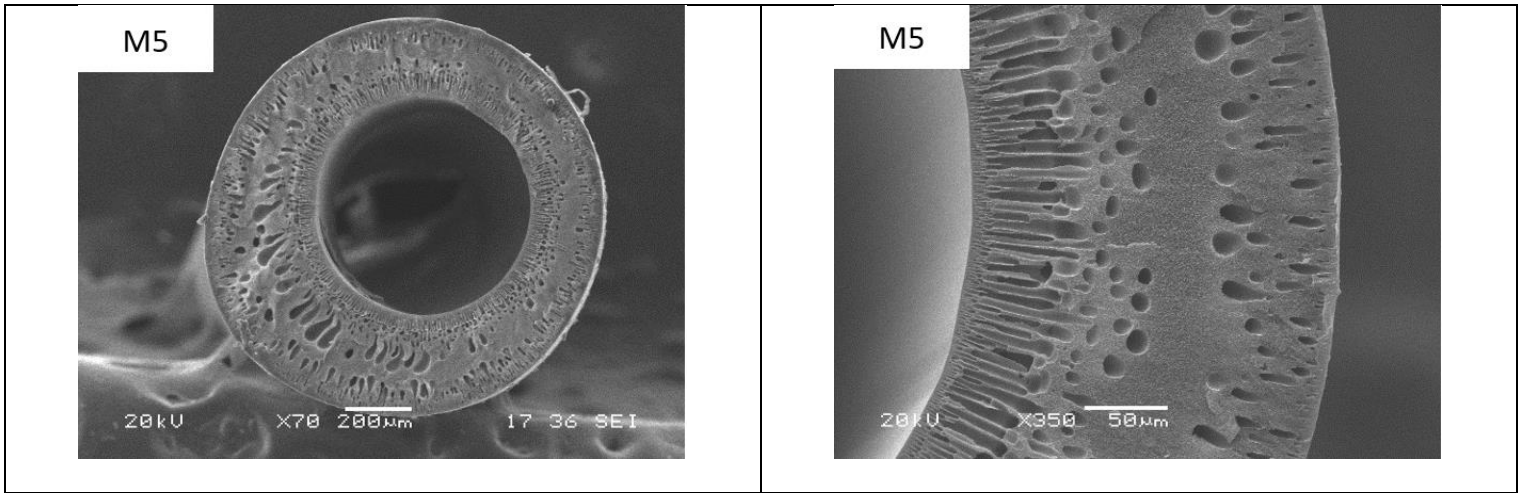


Figura 3.8 Imágenes MEB de sección transversal de MFHDC de M1 a M5

3.12 Análisis de MFHDC por Microscopio óptico

Para medir el grosor aproximado de la capa exterior de las MFHDC, se tomaron imágenes de la sección transversal (ver Figura 3.9) con un microscopio óptico. La anchura media de la capa exterior medida fue de 0.03 ± 0.005 mm. Dichos anchos de la capa externa están dentro de los anchos referenciados en la literatura [67].

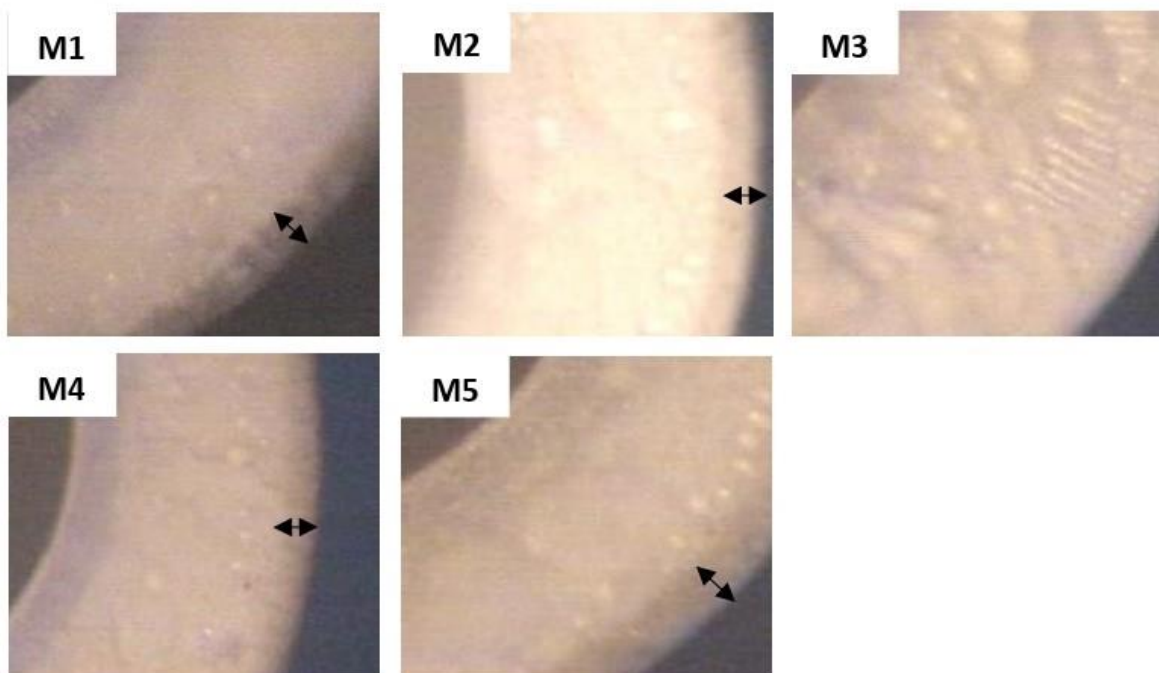


Figura 3.9 Imágenes de microscopio óptico de sección transversal de las MFHDC M1 a M5.

3. 13 Análisis de la rugosidad de MFHDC por microscopio de fuerza atómica (AFM)

En la gráfica de la Figura 3.10 se muestran los promedios de rugosidad de las membranas. En esta se muestra que la membrana con menor rugosidad y desviación estándar fue la M1 (9.4 nm) teniendo rugosidades y desviaciones estándar muy similares la M2, M3 y M4 siendo 17.6, 16.1 y 16.2 respectivamente.

La membrana con mayor rugosidad y desviación estándar fue la M5 con 26.5 nm. Considerando las desviaciones estándar tan grandes que hay para las muestras se puede concluir que realmente no existe una variación tan grande en la rugosidad de las muestras sin embargo una rugosidad menor ayudaría a un menor ensuciamiento lo que coincide con los resultados obtenidos de ensuciamiento para la membrana M1.

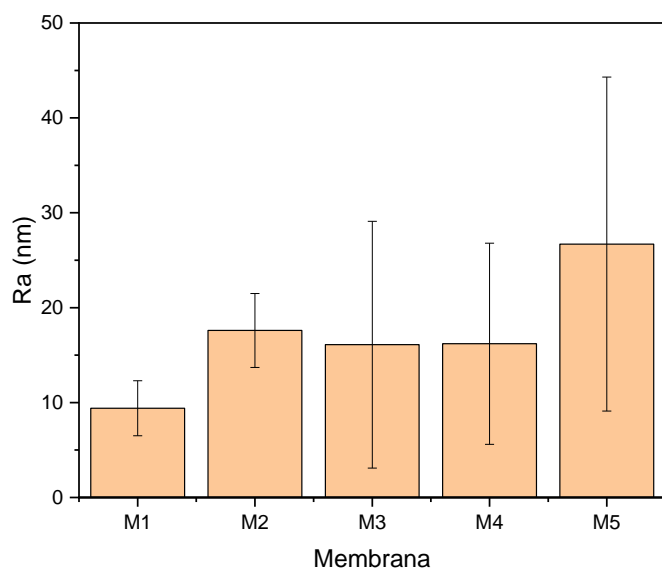


Figura 3.10 Parámetro de rugosidad Ra por AFM de MFHDC

3.14 Análisis de tamaño de poro, permeabilidad de agua pura (PAP) y porosidad de MFHDC

En la Tabla 3.9 se muestran tamaños de poro, permeabilidad de agua pura (PAP) y porosidades de las MFHDC. Las membranas con NTCPM oxidados obtuvieron tamaños de poro y PAP más reducidos en comparación con las membranas de PFS puro. Las MFHDC con NTCPM-C-PEI obtuvieron los tamaños de poro y PAP más altos de todas las MFHDC. Las micrografías de MEB y los resultados de porosidad confirmaron que no ocurrieron grandes cambios en la morfología de la membrana debido a la adición de los NTCPM. La diferencia en los resultados de PAP y tamaño de poro se atribuye a los efectos antagónicos que ocurren con la adición de NTCPM funcionalizados en la membrana. Dependiendo del grado de hidrofiliidad de los NTCPM y de la concentración utilizada en las membranas, la humectación de los poros de la membrana mejora, lo que provoca un aumento de la PAP. A mayor concentración y cuanto más alta sea la hidrofiliidad de NTCPM utilizados, la membrana será más hidrofílica y habrá una mejor humectación de los poros de la membrana [68]. Por otro lado, dependiendo de la hidrofiliidad de los NTCPM y la concentración de los NTCPM utilizados en la membrana, los NTCPM tienen una tendencia a migrar a la interfase membrana/agua (hacia la capa selectiva de la membrana) para reducir la energía en la interfase [46] lo que causa el bloqueo de los poros o la reducción de las vías de flujo. Por lo tanto, cuanto mayor sea la concentración y mayor la hidrofiliidad de los NTCPM utilizados, se espera una PAP más baja y tamaños de poro más pequeños. Asimismo, según la capacidad de dispersión en NMP de los NTCPM y concentración de los NTCPM utilizados en la membrana, los NTCPM forman aglomerados en la capa selectiva de la membrana que da lugar a zonas de imperfecciones en la capa selectiva, lo que provoca una mayor PAP. A mayor concentración y menor capacidad de dispersión del NTCPM más aglomerados ocurrirán en la membrana [69]. De acuerdo con el potencial zeta de los NTCPM funcionalizado en agua, el orden de hidrofiliidad de los NTCPM y de las membranas sería NTCPM-C > NTCPM-C-PEI > PFS puro. De acuerdo con la capacidad de dispersión del NTCPM en NMP, los NTCPM-C tuvieron una mejor capacidad de dispersión que los NTCPM-C-PEI, por lo que la tendencia de aumento en la cantidad de aglomerados en la membrana sería

NTCPM-PEI > NTCPM-C > PFS puro. En este sentido debido a la mayor tendencia de NTCPM-C en comparación con los NTCPM-PEI a migrar a la capa selectiva para bloquear los poros o reducir las vías de flujo sin demasiados aglomerados, las membranas NTCPM-C obtuvieron los tamaños de poro más pequeños y la PAP más baja de todas las membranas, compensando el alto PAP esperado de estas membranas debido a la mejor humectación de sus poros en comparación con las otras dos membranas como se mencionó anteriormente. Las membranas MFHDC NTCPM-C-PEI obtuvieron PAP y tamaños de poro más altos que las MFHDC con NTCPM-C; con PAP y tamaños de poro similares a las membranas MFHDC de PFS puro porque los NTCPM-C-PEI son menos hidrofílicos y tienen una menor tendencia a migrar a la capa selectiva durante la formación de la membrana para reducir el tamaño de poro en la capa selectiva. Además, la menor capacidad de dispersión en NMP de los NTCPM-C-PEI en comparación con el NTCPM-C probablemente causó más aglomerados en la capa selectiva que conducirían una PAP más alta. El efecto de los aglomerados durante la formación de la membrana debido a la capacidad de dispersión de los NTCPM en NMP podría visualizarse aún más comparando los resultados de viscosidad de la Tabla 3.10 para NTCPM-C y NTCPM-C-PEI al variar la concentración. En la tabla se puede observar que las soluciones poliméricas de la capa externa preparadas con 0.04% de NTCPM son ligeramente más viscosas que soluciones poliméricas con 0.02% de NTCPM y que los tamaños de poro y flujos obtenidos por los primeros son mayores que los obtenidos por los segundos. Comúnmente se espera que con viscosidades más bajas ocurra una difusión más rápida entre el solvente y el no solvente, lo que conducirá a estructuras menos densas con flujos mayores, y que ocurrirá lo contrario con soluciones con viscosidades más altas [37]. En este estudio no se observó, probablemente debido a la cantidad de defectos que se produjeron en la capa selectiva de las MFHDC debido a la aglomeración de NTCPM.

Tabla 3.9 Porosidad, radio medio de poro y permeabilidad al agua pura de fibras huecas de doble capa

ID	Radio medio (nm)	Porosidad (%)	PAP ($Lm^{-2}h^{-1}$)
M1	5.8±0.9	72±1.2	19.8±6.6
M2	5.4±0.6	73±1.0	17.2±4.2

M3	6.5±0.3	73±1.3	26.0±5.3
M4	7.2±0.5	73±1.0	31.0±9.7
M5	6.8±0.6	74±1.4	26.8± 3.8

Tabla 3.10 Viscosidad de las soluciones de extrusión (Pa s) con una velocidad de corte de 13,2 s⁻¹ a 25 °C

ID	Componentes (%)	Viscosidad (Pa s)
M1- capa externa	PFS/NMP/NTCPM-ox (22/77.96/.04)	4.7
M2- capa externa	PFS/NMP/ NTCPM-ox (22/77.98/.02)	4.5
M3- capa externa	PFS/NMP (22/78)	4.7
M4- capa externa	PFS/NMP/ NTCPM-PEI (22/77.96/.04)	5.1
M5- capa externa	PFS/NMP/ NTCPM-PEI (22/77.98/.02)	4.7
Capa interna	PFS/NMP/PEG (22/69/9)	3.7

3.15 Rendimiento de membranas en términos de rechazo de Na₂SO₄, MgSO₄ y azul de metileno (AM)

El rendimiento en términos de rechazo de Na₂SO₄, MgSO₄ y azul de metileno (AM) se presenta en la Figura 3.11. De acuerdo con algunos artículos se sabe que las membranas de PFS tienen una carga negativa a pH 7, esta carga negativa puede ser aún más negativa con la adición de nanopartículas negativas disociables en agua en la membrana [44][70]. En este sentido, es posible que las membranas de PFS preparadas en nuestro estudio con NTCPM-C y NTCPM-C-PEI sean más negativas en comparación con las membranas de PFS puras, ya que los NTCPM-C y NTCPM-C-PEI fueron negativos en agua a pH \cong 7. El orden en cuanto al rendimiento de rechazo de sales y azul de metileno de mayor a menor fue NTCPM-C > NTCPM-C-PEI > membranas PFS puras. El mejor rendimiento obtenido de las membranas NTCPM-C en comparación con las otras MFHDC podría atribuirse al tamaño de poro más pequeño y a la mayor carga negativa esperada

de las membranas NTCPM-C. Las membranas con NTCPM-C-PEI y PFS puro tienen resultados similares porque, muestran tamaños de poro similares y una carga negativa más baja en las membranas de NTCPM-C-PEI. El orden de rechazo de sal para cada membrana según el tipo de sal fue $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4$, lo que indicaría un mecanismo de rechazo de sales de por efecto de Donnan para membranas con carga negativa. En el caso del azul de metileno (AM) probablemente se esté produciendo un mecanismo de rechazo más complicado debido a los cambios en la carga de las MFHDC por la adsorción de AM en la superficie de las membranas durante la operación. La carga positiva del AM y la carga negativa de las membranas serían en parte responsables de esta interacción. En este sentido la carga de las membranas es posible que cambie debido a estos adsorbatos [71]. En nuestro caso la confirmación de la adsorción de AM es visible en la tinción de la membrana después de las pruebas de rechazo y del lavado. Este fenómeno es también visible en el ensuciamiento irreversible que se muestra en los resultados con AM en la Figura 3.12.

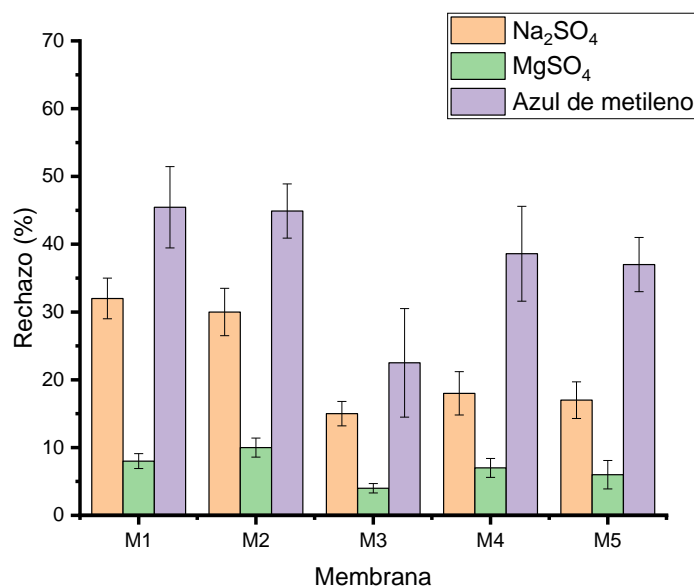


Figura 3.11 Resultados de rechazo de Na_2SO_4 , MgSO_4 y azul de metileno. M1 (NTCPM-C 0.04%p), M2 (NTCPM -C 0.02%p), M3 (PFS pura), M4 (NTCPM-C-PEI 0.04%p), M5 (NTCPM-C-PEI 0.02% p)

3.16 Estudios de antiensuciamiento con azul de metileno y albumina de suero bovino

Los resultados de las pruebas de antiensuciamiento para azul de metileno (AM) se presentan en la Figura 3.12. El parámetro principal para evaluar el desempeño del antiensuciamiento es la recuperación de flujo, Fr . Asimismo, en la Figura 3.13 se presentan el ensuciamiento irreversible, R_{ir} , que es causado por la adsorción de moléculas en la superficie de los poros, el ensuciamiento reversible, R_r , que es la adsorción que puede ser removida por limpieza hidráulica, y el ensuciamiento total, R_t , que es la suma de los dos tipos de ensuciamiento R_r y R_{ir} . El alto desempeño de antiensuciamiento representado por una recuperación de flujo alta entre 91 % y 95 % muestra que, aunque el ensuciamiento con AM es evidente debido a la tinción de las membranas, este ensuciamiento no afecta en gran medida el desempeño de las membranas. La extensión del ensuciamiento irreversible, R_{ir} , con AM en todas las membranas es ligeramente mayor que el ensuciamiento reversible, lo que demuestra que las partículas son propensas a adherirse a la superficie de las membranas. De acuerdo con la recuperación de flujo, todas las MFHDC tuvieron un rendimiento muy similar, siendo ligeramente inferior para las membranas de PFS puro. La misma tendencia, pero en la extensión del ensuciamiento se puede visualizar por el ensuciamiento total R_t . Estos resultados sugerirían que, aunque existe una interacción eléctrica más pronunciada en el orden $NTCPM-C > NTCPM-C-PEI > PFS$ puro entre las cargas negativas de las membranas y la carga positiva del AM, la naturaleza más hidrofílica en el mismo orden de las membranas podría haber compensado la atracción por interacción eléctrica, disminuyendo la adherencia de las partículas de AM a la superficie de las membranas debido a una mejor capa de agua.

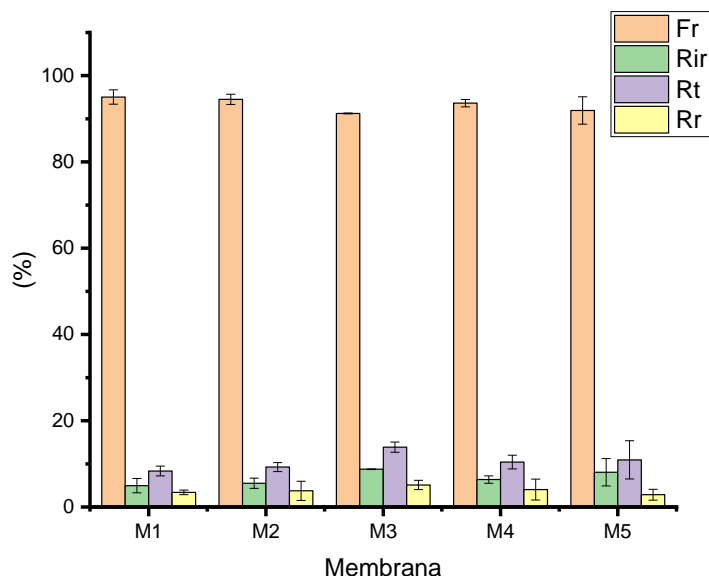


Figura 3.12 Rendimiento de antiensuciamiento de membrana con azul de metileno. M1 (NTCPM-C 0.04%p), M2 (NTCPM -C 0.02%p), M3 (PFS pura), M4 (NTCPM-C-PEI 0.04%p), M5 (NTCPM-C-PEI 0.02% p)

Los resultados de ensuciamiento de albumina de suero bovino, ASB, para las MFHDC de la Figura 3.13 muestran que se produjo un mayor ensuciamiento en la prueba de ASB en comparación con la prueba de AM debido al tamaño de molécula mayor de ASB y al tiempo de prueba más largo. El orden de desempeño en cuanto a *Fr* fue NTCPM-C > NTCPM-C-PEI > Membranas de PFS puro. El orden de desempeño y la diferencia más pronunciada entre los resultados de las membranas podría atribuirse a un efecto sinérgico debido a la hidrofiliidad de los nanotubos en las membranas de matriz mixta (MMM) y la repulsión electrostática que ocurre entre la carga negativa de las MFHDC y el ASB a pH 7. El grado de hidrofiliidad y la carga eléctrica negativa esperada de las membranas sería la misma del orden de desempeño antes mencionado. Según el tipo de ensuciamiento, el ensuciamiento irreversible fue ligeramente inferior al ensuciamiento reversible solo para las membranas NTCPM-C, observándose un comportamiento contrario en las membranas NTCPM-C-PEI y PFS pura. Estos resultados se atribuyen a una mayor repulsión electrostática y mayor hidrofilia de las membranas NTCPM-C, lo que provocó una menor adherencia de las moléculas de ASB sobre la superficie de las

membranas MFHDC con NTCPM-C. Las membranas MFHDC con NTCPM-C-PEI y las membranas MFHDC de PFS puro tendrían una menor hidrofiliicidad y carga eléctrica negativa lo que provocó que el ASB se adhiriera más a la superficie de estas dos últimas membranas; por lo tanto, se produjo un mayor ensuciamiento irreversible en comparación con el ensuciamiento reversible [46].

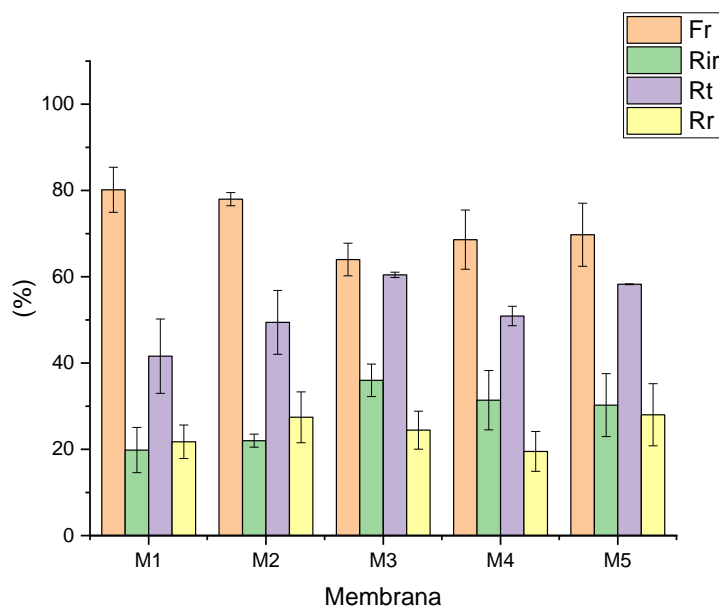


Figura 3.13 Rendimiento de antiensuciamiento de membranas con albumina de suero bovino. M1 (NTCPM-C 0.04%p), M2 (NTCPM -C 0.02%p), M3 (PFS pura), M4 (NTCPM-C-PEI 0.04%p), M5 (NTCPM-C-PEI 0.02% p)

CONCLUSIÓN

En esta investigación se lograron preparar con éxito por proceso de coextrusión membranas de fibra huecas de doble capa (MFHDC) de Nanofiltración asimétricas sin delaminación con capa externa de matriz mixta con NTCPM funcionalizados.

La inspección por MEB de las morfologías de la membrana mostró que no se produjeron diferencias evidentes en la morfología de la membrana de la capa externa debido a la adición de NTCPM. Se lograron dos tipos de funcionalización de los NTCPM, oxidados (NTCPM-C) y funcionalizados con PEI (NTCPM-C-PEI). El potencial Z medido en agua a pH 7 de los NTCPM-C fue de -38 mV y para los NTCPM-C-PEI de -17 mV. La capacidad de dispersión en agua fue estable para ambos NTCPM funcionalizados. La capacidad de dispersión en NMP fue estable para NTCPM-C pero inestable para los NTCPM-C-PEI, lo que se atribuye probablemente a una menor repulsión entre NTCPM-C-PEI debido a una menor carga negativa también en NMP. En cuanto a las propiedades de flujos de agua pura, porosidades y tamaños de poro de las MFHDC con NTCPM-C-PEI y sin NTCPM fueron muy similares. Para las MFHDC con NTCPM-C se observaron valores reducidos de flujos de agua pura, porosidades y tamaños de poro. Los resultados obtenidos para estas MFHDC se atribuyen a una compensación entre el grado de hidrofilia de la membrana debido al tipo de NTCPM presente en la capa externa, el grado de imperfecciones en la capa selectiva externa de las MFHDC debido principalmente a los aglomerados de NTCPM y a la restricción de los conductos de flujo bloqueadas o reducidas debido a la distribución de NTCPM en la capa externa. Tod

os estos factores estarían relacionados con la concentración de los NTCPM utilizados para la preparación de las membranas y la capacidad de dispersión de dichos NTCPM durante la formación de la membrana. Los rechazos superiores de la sal Na_2SO_4 versus MgSO_4 para todas las membranas, sugiere considerando la teoría de rechazo de Donnan que las membranas poseen carga negativa. El orden de rendimiento de las MFHDC en términos de antiensuciamiento con azul de metileno (AM) y albumina de suero bovino (ASB), así como el rechazo de Na_2SO_4 , MgSO_4 y AM fue NTCPM-C > NTCPM-C-PEI > PFS puro. Estos resultados sugieren que con la incorporación de NTCPM funcionalizados en la membrana se produce una mayor hidrofilia y un aumento de carga negativa que coincide con el orden de magnitud del potencial Z obtenido para los MWCNT funcionalizados en agua. En cuanto al rechazo de Na_2SO_4 y AM se obtuvo un aumento

del 113 % y 100 % respectivamente, para las MFHDC con NTCPM-C que contenían 0.04 % en peso (en relación con el % en peso de la solución de extrusión) en comparación con las MFHDC con PFS puro. En las pruebas de antiensuciamiento, se obtuvo un aumento de recuperación de flujo del 4.4 % y el 25 % para AM y ASB respectivamente para las MFHDC con NTCPM-C (con 0.04 % en peso) en comparación con las MFHDC de PFS puro.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] "Industrial Waste — Industrial waste fact sheet." <https://www.safewater.org/fact-sheets-1/2017/1/23/industrial-waste> (accessed Apr. 07, 2022).
- [2] S. Mallakpour and S. Rashidimoghadam, "Carbon Nanotubes for Dyes Removal," *Compos. Nanoadsorbents*, pp. 211–243, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-814132-8.00010-1.
- [3] G. Gong, P. Wang, Z. Zhou, and Y. Hu, "New Insights into the Role of an Interlayer for the Fabrication of Highly Selective and Permeable Thin-Film Composite Nanofiltration Membrane," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 7, pp. 7349–7356, 2019, doi: 10.1021/acsami.8b18719.
- [4] A. B. dos Santos, F. J. Cervantes, and J. B. van Lier, "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 12, pp. 2369–2385, 2007, doi: 10.1016/j.biortech.2006.11.013.
- [5] M. A. Rauf and S. Salman Ashraf, "Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of dyes," *Chem. Eng. J.*, vol. 209, pp. 520–530, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.08.015.
- [6] Y. Huan, Z. Li, C. Li, and G. Li, "Adsorption performances of Methylene blue by poly(vinylidene fluoride)/MWCNT membranes via ultrasound-assisted phase inversion method," *Desalin. Water Treat.*, vol. 163, pp. 83–95, 2019, doi: 10.5004/dwt.2019.24565.
- [7] V. Katheresan, J. Kansedo, and S. Y. Lau, "Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 4676–4697, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.JECE.2018.06.060.
- [8] O. Marmagne and C. Coste, "Color removal from textile plant effluents," *Am. Dyest. Report.*, vol. 85, no. 4, pp. 15–21, 1996.
- [9] R. M. J. Al-Alawy, B. M. Abod, F. H. Kamar, and A. C. Nechifor, "Removal of dyes from wastewater by ceramic membrane," *Rev. Chim.*, vol. 70, no. 5, pp. 1715–1719, 2019, doi: 10.37358/rc.19.5.7200.
- [10] M. Ağaş, T. Ormancı-Acar, B. Keskin, T. Türken, and I. Koyuncu, "Nanofiltration membranes for salt and dye filtration: effect of membrane properties on performances," *Water Sci. Technol.*, vol. 83, no. 9, pp. 2146–2159, 2021, doi: 10.2166/wst.2021.125.
- [11] W. J. Lau and A. F. Ismail, "Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control - a review," *Desalination*, vol. 245, no. 1–3, pp. 321–348, 2009, doi: 10.1016/j.desal.2007.12.058.

- [12] V. Vatanpour, M. Safarpour, and A. Khataee, "Mixed Matrix Membranes for Nanofiltration Application," *Nanostructured Polym. Membr.*, vol. 2, pp. 441–476, 2016, doi: 10.1002/9781118831823.ch12.
- [13] T. Siddique, N. K. Dutta, and N. R. Choudhury, "Mixed-matrix membrane fabrication for water treatment," *Membranes (Basel)*., vol. 11, no. 8, p. 557, 2021, doi: 10.3390/membranes11080557.
- [14] S. Rathinavel, K. Priyadharshini, and D. Panda, "A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 268, no. January 2020, p. 115095, 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2021.115095.
- [15] J. Song, Y. Wang, and J. Qiu, "High Adsorption Performance of Methyl Blue from Aqueous Solution Using Hyperbranched Polyethyleneimine Grafted MWCNTs as an Adsorbent," *ES Mater. Manuf.*, vol. 3, pp. 29–37, 2018, doi: 10.30919/esmm5f193.
- [16] M. R. Esfahani, J. L. Tyler, H. A. Stretz, and M. J. M. Wells, "Effects of a dual nanofiller, nano-TiO₂ and MWCNT, for polysulfone-based nanocomposite membranes for water purification," *Desalination*, vol. 372, pp. 47–56, 2015, doi: 10.1016/j.desal.2015.06.014.
- [17] P. Shah and C. N. Murthy, "Studies on the porosity control of MWCNT/polysulfone composite membrane and its effect on metal removal," *J. Memb. Sci.*, vol. 437, pp. 90–98, Jun. 2013, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2013.02.042.
- [18] J. Yin, G. Zhu, and B. Deng, "Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs)/polysulfone (PSU) mixed matrix hollow fiber membranes for enhanced water treatment," *J. Memb. Sci.*, vol. 437, pp. 237–248, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.memsci.2013.03.021.
- [19] L. Wang, X. Song, T. Wang, S. Wang, Z. Wang, and C. Gao, "Fabrication and characterization of polyethersulfone/carbon nanotubes (PES/CNTs) based mixed matrix membranes (MMMs) for nanofiltration application," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 330, pp. 118–125, Mar. 2015, doi: 10.1016/J.APSUSC.2014.12.183.
- [20] T. Y. Liu *et al.*, "Extracellular polymeric substances removal of dual-layer (PES/PVDF) hollow fiber UF membrane comprising multi-walled carbon nanotubes for preventing RO biofouling," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 148, pp. 57–67, 2015, doi: 10.1016/j.seppur.2015.05.004.
- [21] C. Zhao *et al.*, "Preparation of carboxylic multiwalled-carbon-nanotube–modified poly(m-phenylene isophthalamide) hollow fiber nanofiltration membranes with improved performance and application for dye removal," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 453, pp. 502–512, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.05.149.
- [22] V. Vatanpour and N. Haghghat, "Improvement of polyvinyl chloride nanofiltration membranes by incorporation of multiwalled carbon nanotubes modified with triethylenetetramine to use in treatment of dye wastewater," *J. Environ. Manage.*, vol. 242, no. September 2018, pp. 90–97, 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.04.060.

- [23] Q. Nan, P. Li, and B. Cao, "Fabrication of positively charged nanofiltration membrane via the layer-by-layer assembly of graphene oxide and polyethylenimine for desalination," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 387, no. April, pp. 521–528, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.06.150.
- [24] X. Huang, M. Liu, X. Liu, Q. Liu, and X. Chen, "Polyethyleneimine Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes-Based Solid Phase Extraction for Selective Screening of Carboxylic Acid Compounds in Natural Products," *Chromatographia*, vol. 82, no. 7, pp. 1017–1027, 2019, doi: 10.1007/s10337-019-03737-6.
- [25] T. Kamae and L. T. Drzal, "Carbon fiber/epoxy composite property enhancement through incorporation of carbon nanotubes at the fiber-matrix interphase - Part I: The development of carbon nanotube coated carbon fibers and the evaluation of their adhesion," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 9, pp. 1569–1577, 2012, doi: 10.1016/j.compositesa.2012.02.016.
- [26] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*. Springer Dordrecht, 1996. doi: <https://doi.org/10.1007/978-94-009-1766-8>.
- [27] J. C. Vickers, "Introduction," in *Association, American Waterworks*, 1st ed., American Water Works Association, 2005, p. 257.
- [28] C. J. Shon, Ho Kyong, Phuntsho, Sherub & Chaudhary D, Vigneswaran S, "Nanofiltration for water and wastewater treatment – a mini review," *Drink. Water Eng. Sci. Discuss*, no. 6, pp. 59–77, 2013, doi: 10.5194/dwesd-6-59-2013.
- [29] American Membrane Technology Association, "Post-Treatment of RO Permeate with Calcite Contact to Provide Stability and Corrosion Control," 2023. [https://www.amtaorg.com/posttreatment-of-ro-permeate-with-calcite-contact-to-provide-stability-and-corrosion-control#:~:text=Reverse osmosis \(RO\) permeate is,piping including the distribution system](https://www.amtaorg.com/posttreatment-of-ro-permeate-with-calcite-contact-to-provide-stability-and-corrosion-control#:~:text=Reverse osmosis (RO) permeate is,piping including the distribution system).
- [30] M. . Koyuncu, I; Sengur, R; Turken, T; S, Guclu; Pasaoglu, "Advances in water treatment by microfiltration, ultrafiltration, and nanofiltration," in *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*, Woodhead Publishing, 2015, pp. 83–128.
- [31] E. Nagy, *Basic Equations of the Mass Transport through a Membrane Layer*. Elsevier, 2019.
- [32] O. P.M, Visakh; Nazarenko, *NANOSTRUCTURED POLYMER MEMBRANES*. 2016.
- [33] F. C. Silva, "Fouling of Nanofiltration Membranes," *Nanofiltration*, 2018, doi: 10.5772/intechopen.75353.
- [34] G. M. Urper, R. Sengur-Tasdemir, T. Turken, E. Ates Genceli, V. V. Tarabara, and I. Koyuncu, "Hollow fiber nanofiltration membranes: A comparative review of interfacial polymerization and phase inversion fabrication methods," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 13, pp. 2120–2136, 2017, doi: 10.1080/01496395.2017.1321668.

- [35] R. Scott, K; Hughes, *Industrial Membrane Separation Technology*. Springer Science+Bussiness Media B.V, 1996.
- [36] “Porex filtration Group,” 2019.
- [37] N. Peng *et al.*, “Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: Past, present, and future,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 10, pp. 1401–1424, 2012, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.01.001.
- [38] “Forward Osmosis Tech,” 2022. <https://www.forwardosmosistech.com/hollow-fiber-forward-osmosis-membrane-modules/>
- [39] R. Ren, J; Wang, “Preparation of Polymeric Membranes,” in *Membrane and Desalination Technologies*, 2011, pp. 47–100.
- [40] M. Lee, Z. Wu, and K. Li, “Advances in ceramic membranes for water treatment,” in *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications*, A. Basile, A. Cassano, and N. Rastogi, Eds. elsevier, 2015, pp. 43–82. doi: 10.1016/B978-1-78242-121-4.00002-2.
- [41] B. Van Der Bruggen, C. Vandecasteele, T. Van Gestel, W. Doyen, and R. Leysen, “A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production,” *Environ. Prog.*, vol. 22, no. 1, pp. 46–56, 2003, doi: 10.1002/ep.670220116.
- [42] D. L. Oatley-Radcliffe, M. Walters, T. J. Ainscough, P. M. Williams, A. W. Mohammad, and N. Hilal, “Nanofiltration membranes and processes: A review of research trends over the past decade,” *J. Water Process Eng.*, vol. 19, no. July, pp. 164–171, 2017, doi: 10.1016/j.jwpe.2017.07.026.
- [43] “Solvay.” <https://www.solvay.com/en/chemical-categories/specialty-polymers/membranes-and-filtration/sulfone-polymers> (accessed Nov. 03, 2022).
- [44] D. Lawrence Arockiasamy, M. Alhoshan, J. Alam, M. R. Muthumareeswaran, A. Figoli, and S. Arun Kumar, “Separation of proteins and antifouling properties of polyphenylsulfone based mixed matrix hollow fiber membranes,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 174, pp. 529–543, 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2016.10.040.
- [45] S. . Doong, “Membranes, adsorbent materials and solvent-based materials for syngas and hydrogen separation,” in *Functional Materials for Sustainable Energy Applications*, Woodhead Publishing, 2012.
- [46] V. Vatanpour, S. S. Madaeni, R. Moradian, S. Zinadini, and B. Astinchap, “Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite,” *J. Memb. Sci.*, vol. 375, no. 1–2, pp. 284–294, 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2011.03.055.
- [47] Z. Zhang, H. Chen, W. Wu, W. Pang, and G. Yan, “Efficient removal of Alizarin Red S from aqueous solution by polyethyleneimine functionalized magnetic carbon nanotubes,” *Bioresour. Technol.*, vol. 293, no. August, p. 122100, 2019, doi:

10.1016/j.biortech.2019.122100.

- [48] J. Schaep, B. Vanderbrugeen, C. Vandecasteele, and D. Wilms, "Retention Mechanisms in Nanofiltration," in *Chemistry for the Protection of the Environment 3*, Springer New York, NY, 1998, pp. 117–125.
- [49] N. Abdullah, N. Yusof, W. J. Lau, J. Jaafar, and A. F. Ismail, "Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 76, pp. 17–38, 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.03.029.
- [50] Y. Lanteri, P. Fievet, S. Déon, P. Sauvade, W. Ballout, and A. Szymczyk, "Electrokinetic characterization of hollow fibers by streaming current, streaming potential and electric conductance," *J. Memb. Sci.*, vol. 411–412, pp. 193–200, 2012, doi: 10.1016/j.memsci.2012.04.031.
- [51] A. Efligenir, P. Fievet, S. Déon, and P. Sauvade, "Tangential electrokinetic characterization of hollow fiber membranes: Effects of external solution on cell electric conductance and streaming current," *J. Memb. Sci.*, vol. 496, pp. 293–300, 2015, doi: 10.1016/j.memsci.2015.09.002.
- [52] X. Shi, G. Tal, N. P. Hankins, and V. Gitis, "Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review," *J. Water Process Eng.*, vol. 1, pp. 121–138, 2014, doi: 10.1016/j.jwpe.2014.04.003.
- [53] H. Susanto, "Fouling study in ultrafiltration - mechanism and control via membrane surface modification." https://www.researchgate.net/publication/29800303_Fouling_study_in_ultrafiltration_-_mechanism_and_control_via_membrane_surface_modification
- [54] P. Aimar, M. Meireles, P. Bacchin, and V. Sanchez, "Fouling and concentration polarization in ultrafiltration and microfiltration," in *Membrane Processes in Separation and Purification*, NATO ASI series, 1989, pp. 27–58.
- [55] Z. Wang, L. Xu, C. Qi, and C. Zhao, "Fabrication of MWCNTs-polysulfone composite membranes and its application in the removal of bisphenol A," *Mater. Res. Express*, no. 5, 2018.
- [56] R. Omar, "Depósito de nanotubos de carbono sobre fibras de aramida para el monitoreo resistivo de deformación y falla en materiales compuestos laminados jerárquicos de polipropileno reforzados con fibras de aramida y nanotubos de carbono," CICY, 2017. [Online]. Available: <https://cicy.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1003/445>
- [57] V. G. Castro *et al.*, "Improved functionalization of multiwalled carbon nanotubes in ultra-low acid volume: Effect of solid/liquid interface," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 30, no. 11, pp. 2477–2487, 2019, doi: 10.21577/0103-5053.20190166.
- [58] M. Yam, "Membranas basadas en polisulfona sulfonada para ultrafiltración y ósmosis inversa," CICY, 2016. [Online]. Available: <https://cicy.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1003/474>

- [59] N. V. Thombre, A. P. Gadhekar, A. V. Patwardhan, and P. R. Gogate, "Ultrasound induced cleaning of polymeric nanofiltration membranes," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 62, no. November, p. 104891, 2020, doi: 10.1016/j.ultsonch.2019.104891.
- [60] E. Yuliwati, A. F. Ismail, T. Matsuura, M. A. Kassim, and M. S. Abdullah, "Characterization of surface-modified porous PVDF hollow fibers for refinery wastewater treatment using microscopic observation," *Desalination*, vol. 283, pp. 206–213, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.02.037.
- [61] V. Vatanpour, S. S. Madaeni, R. Moradian, S. Zinadini, and B. Astinchap, "Novel antifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO₂ coated multiwalled carbon nanotubes," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 90, pp. 69–82, 2012, doi: 10.1016/j.seppur.2012.02.014.
- [62] N. Ghaemi *et al.*, "PES mixed matrix nanofiltration membrane embedded with polymer wrapped MWCNT: Fabrication and performance optimization in dye removal by RSM," *J. Hazard. Mater.*, vol. 298, pp. 111–121, 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.05.018.
- [63] P. Daraei, S. S. Madaeni, N. Ghaemi, H. Ahmadi Monfared, and M. A. Khadivi, "Fabrication of PES nanofiltration membrane by simultaneous use of multi-walled carbon nanotube and surface graft polymerization method: Comparison of MWCNT and PAA modified MWCNT," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 104, pp. 32–44, 2013, doi: 10.1016/j.seppur.2012.11.004.
- [64] Z. Zhang, L. Pfefferle, and G. L. Haller, "Characterization of functional groups on oxidized multi-wall carbon nanotubes by potentiometric titration," *Catal. Today*, vol. 249, pp. 23–29, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.12.013.
- [65] W. M. Silva *et al.*, "Surface properties of oxidized and aminated multi-walled carbon nanotubes," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 23, no. 6, pp. 1078–1086, 2012, doi: 10.1590/S0103-50532012000600012.
- [66] V. Datsyuk *et al.*, "Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 46, no. 6, pp. 833–840, 2008, doi: 10.1016/j.carbon.2008.02.012.
- [67] Z. Y. Wang *et al.*, "Designing scalable dual-layer composite hollow fiber nanofiltration membranes with fully cross-linked ultrathin functional layer," *J. Memb. Sci.*, vol. 628, no. February, p. 119243, 2021, doi: 10.1016/j.memsci.2021.119243.
- [68] J. H. Choi, J. Jegal, and W. N. Kim, "Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes/polymer blend membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 284, no. 1–2, pp. 406–415, 2006, doi: 10.1016/j.memsci.2006.08.013.
- [69] A. Sotto *et al.*, "Effect of nanoparticle aggregation at low concentrations of TiO₂ on the hydrophilicity, morphology, and fouling resistance of PES-TiO₂ membranes," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 363, no. 2, pp. 540–550, 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.07.089.
- [70] R. Rezaee *et al.*, "Fabrication and characterization of a polysulfone-graphene oxide nanocomposite membrane for arsenate rejection from water," *J. Environ. Heal. Sci.*

Eng., vol. 13, no. 1, p. 61, 2015, doi: 10.1186/s40201-015-0217-8.

- [71] D. L. Oatley-Radcliffe, N. Aljohani, P. M. Williams, and N. Hilal, "Electrokinetic Phenomena for Membrane Charge," *Membr. Charact.*, pp. 405–422, 2017, doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00018-8.